ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

15. BAND, HEFT 2/3

MIT 59 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. Wigner und *H. Pelzer*, Über die Geschwindigkeitskonstante von Austauschreaktionen. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 11. 31.)

Ingeburg Rohde und *Eckhart Vogt*, Der thermische Farbwechsel von Kobaltochlorid gelöst in Pyridin. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 11. 31.)

Barbara Ruhemann und *Franz Simon*, Die Kristallstrukturen von Krypton, Xenon, Jodwasserstoff und Bromwasserstoff in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 11. 31.)

O. Hassel und *H. Kringstad*, Kristallbau von Tetrahalogeniden leichterer Elemente. II. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingeganren am 23. 11. 31.)

Hans v. Euler und *Harry Hellström*, Raman-Spektren von Carotinoiden. (Eingegangen am 23. 11. 31.)

O. Hassel und *A. Næshagen*, Notiz über die elektrischen Momente einiger Cyclohexanderivate. (Eingegangen am 30. 11. 31.)

Heinrich Hauptmann und *Jiří Novák*, Gitterkonstanten einiger Verbindungen vom Spinelltypus. (Eingegangen am 27. 11. 31.)

W. Graffunder und *Erich Heymann*, Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment von Eisenpentacarbonyl. (Eingegangen am 8. 12. 31.)

Michael Magat, Über die „Wirkungsradien" gebundener Atome und den Orthoeffekt beim Dipolmoment. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 12. 31.)

Otto Manfred, Plastizierung und ihre Gesetzmässigkeit. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 12. 31.)

Georg-Marie Schwab und *Walter Brennecke*, Zur Frage der anormalen ersten Adsorptionswärmen. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 12. 31.)

Eugen Rabinowitsch, Über Gasaufnahme durch Zeolithe. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 12. 31.)

O. Hassel und *E. Næshagen*, Über die Dipolmomente einiger Derivate des Acetophenons. (Eingegangen am 14. 12. 31.)

W. Jost, Über die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 12. 31.)

W. Jost, Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kupfer in Gold. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 12. 31.)

Über die Natur der einfachen Bindungen[1]).

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von A. WEISSBERGER[2])).

Von

Ernst Bergmann und Leo Engel.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 9. 10. 31.)

Es wird die Methode diskutiert, zwischen dem Dipolmoment nicht-starrer Moleküle und ihrem räumlichen Bau eine Beziehung herzustellen, und zwar für die Biphenylderivate, für disubstituierte Äthane und für Benzolderivate mit irregulären Substituenten. Es werden die Dipolmomente von optisch aktivem 6, 6′-Diamino-2, 2′-ditolyl (1·66), *p*-Chloranisol (2·24), *p*-Chlorbenzoesäureäthylester (2·00), *p*-Chlorbenzylchlorid (2·11) und *p*-Nitrobenzylchlorid (3·63) bestimmt.

Die einfache Bindung ist vor der doppelten dadurch ausgezeichnet, dass die an ihr beteiligten Atome die Möglichkeit der Rotation um die einfache Bindung als Achse besitzen. Während also etwa im Äthylen der Ort der Substituenten a priori feststeht, braucht das nicht für das Äthansystem der Fall zu sein. In derselben Weise wie das Äthylen ist das Benzol starr, die Aussenvalenzen sind in ihrer Richtung normalerweise[3]) festgelegt. Solange diese Aussenvalenzen also zu Liganden führen, für die der Valenzstrich Symmetrieachse ist, ist das Modell des betreffenden Moleküls, etwa des *p*-Dibrom- oder *p*-Dinitrobenzols, bezüglich des Moments völlig definiert. Das gilt nicht für Liganden X, für die diese Voraussetzung nicht erfüllt ist (OCH_3, $COOR$, CHO oder CH_2Cl). Die geometrischen Orte der zu den Bindungen C—X gehörigen Vektoren sind Kegelmäntel. Wo auf diesen Kegelmänteln etwa für den Hydrochinondimethyläther oder den Terephthalaldehyd die in Frage kommenden Vektoren relativ zueinander liegen, scheint von vornherein nicht angebbar. Es liegt hier derselbe Fall vor wie bei Äthanderivaten, nur dass die einfache Bindung

[1]) V. Mitteilung: Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. III. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930. IV. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2572. 1930. [2]) A. WEISSBERGER, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 408. 1931. [3]) D. h. wenn man von ortho-Effekten absieht. Vgl. dazu E. BERGMANN, L. ENGEL und ST. SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930. O. HASSEL und E. NÆSHAGEN, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931.

um den Durchmesser des Benzolrings verlängert ist. Wir möchten schon hier hervorheben, weil es für unsere weiteren Betrachtungen von Wichtigkeit ist, dass die Vergrösserung der Entfernung zwischen den polaren Gruppen in unserem speziellen Fall keine wesentliche Einschränkung ihrer Wechselwirkung mit sich bringt, weil der Benzolkern als System konjugierter Doppelbindungen jede Wirkung leicht fortpflanzt[1]).

I.

Zum erstenmal ist durch die bekannten Isomerien in der Biphenylreihe die Möglichkeit diskutabel geworden, dass es auch eine Stereochemie der einfachen Bindung gibt, und dass auch einfach miteinander verbundene Systeme starr zueinander gelagert sein können. Die Möglichkeit, etwa das 6, 6'-Diamino-2, 2'-ditolyl (I) in optische Antipoden zu zerlegen[2]), ist nur so verständlich, dass die beiden Ringe im Biphenyl nicht in derselben Ebene liegen, sondern dass ihre Ebenen einen Winkel miteinander einschliessen und die Ringe nur eine gemeinsame Achse besitzen. Aus dem Dipolmoment des optisch aktiven Diaminoditolyls, das wir zu $1{\cdot}66 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. bestimmten, lässt sich der fragliche Winkel in einfacher Weise berechnen, er ist $\beta = 67°$ [das Dipolmoment des uniplanaren Moleküls würde bei zentrosymmetrischer Lagerung (II) Null sein, bei plansymmetrischer (III) $1{\cdot}99$ betragen]:

NH_2 CH_3 — CH_3 NH_2 (I)

NH_2 CH_3 — CH_3 NH_2 (II)

NH_2 NH_2 — CH_3 CH_3 (III)

Beweis: Es sei μ das Moment des Moleküls, μ_1 bzw. μ_2 das der Amino- bzw. Methylgruppe in aromatischer Bindung. Die Komponenten der vier Vektoren lauten, bezogen auf Polarkoordinaten[3]):

1.	μ_1	120°	0
2.	μ_2	120°	180°
3.	μ_1	60°	β
4.	μ_2	60°	$\beta + 180°$

[1]) Vgl. Wittig und Leo, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 943. 1930. E. Bergmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2593, Anm. 2. 1930. Dasselbe ergibt sich natürlich aus jedem anderen speziellen Modell des Benzols, etwa dem mit alternierenden Polaritäten. [2]) Meisenheimer und Höring, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1425. 1927. [3]) Dabei wird also angenommen, dass hier ein „ortho-Effekt" nicht auftritt.

oder auf rechtwinklige Koordinaten:

$$
\begin{array}{llll}
1. & \mu_1 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 & -\frac{\mu_1}{2} \\
2. & -\mu_2 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 & -\frac{\mu_2}{2} \\
3. & \mu_1 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3}\cos\beta & -\mu_1 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\beta & \frac{\mu_1}{2} \\
4. & -\mu_2 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3}\cos\beta & +\mu_2 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\beta & \frac{\mu_2}{2}.
\end{array}
$$

Das Dipolmoment μ ergibt sich dann aus den Teilmomenten nach der Gleichung

$$\mu^2 = \left[\frac{1}{2}\mu_1\sqrt{3}(1+\cos\beta) - \frac{1}{2}\mu_2\sqrt{3}(1+\cos\beta)\right]^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\beta\right)^2(\mu_2-\mu_1)^2.$$

Daraus folgt für β die endgültige Beziehung:

$$\cos\beta = \frac{2\mu^2}{3(\mu_2-\mu_1)^2} - 1.$$

Die Messung des Moments führt hier also zu demselben Ergebnis wie der Nachweis der Zerlegbarkeit in optische Antipoden, und auch Herr WEISSBERGER wird in diesem Falle kaum die Berechtigung unseres Rechenverfahrens anzweifeln können.

Wir haben nun in unserer I. Mitteilung[1]) an Hand vorliegender Messungen festgestellt und inzwischen durch demnächst zu publizierende eigene Versuche bestätigt gefunden, dass dieser gleiche Winkel β sich auch für o, o'-disubstituierte Biphenylderivate auf Grund eines analogen Rechenverfahrens aus den Dipolmomenten ergibt [wobei wir den Winkel β — wie auch im obigen Fall — von der cis-Lage — entsprechend (III) — aus zählen[2])]. Der Schluss scheint uns berechtigt, dass genau so wie im Falle des Diaminoditolyls auch im Falle etwa des o, o'-Diaminobiphenyls der gefundene Momentwert, der zwischen den beiden (II) und (III) entsprechenden Extremwerten liegt, auf dieselbe räumliche Ursache zurückgeht. Das System ist biplanar und starr. Mit dieser Auffassung lassen sich zwanglos alle beobachteten chemischen Tatsachen in Einklang bringen, wenn man nur bedenkt, dass die disubstituierten Biphenyle auf — etwa thermische — Anregung zur Rotation um die C—C-Bindung insofern anders als die tetrasubstituierten reagieren können, als die Schwingungsbreite letzterenfalls eng begrenzt ist und die Schwingungen auch bei Zuführung

[1]) Z. physikal. Ch. (B) 8, 111. 1930. [2]) Die absolute Grösse des Winkels schwankt etwas, was aber auf die ganz allgemeine grosse Empfindlichkeit der Winkelwerte gegen Änderungen der Momente, aus denen sie sich berechnen, zurückzuführen ist und für die theoretische Behandlung ohne Belang ist.

erheblicher Energiebeträge nicht dazu führen können, dass das Molekül in die ebene Lage gelangt[1]), was etwa bei der Diphensäure leicht möglich ist[2]).

II.

Wir haben in unserer I. Mitteilung Rechenverfahren und Schlussweise, die in der Biphenylreihe ihre Brauchbarkeit erwiesen haben, auf symmetrisch disubstituierte Äthane übertragen und sind dabei zu dem Ergebnis gekommen, dass auch diese Verbindungen durch einen Winkel β ausgezeichnet sind, der sich zunächst formal aus den Momenten errechnen lässt unter der wohl gut begründeten Annahme, dass weder Induktionseffekte die einzelnen Bindungsmomente wesentlich verändern noch Raumbeanspruchungseffekte diese einfachen Moleküle verzerren. Wir haben weiter gefolgert, dass dieser Winkel β auch physikalische Bedeutung besitzt und dass in Molekülen vom Typ des 1,2-Dichloräthans nicht, wie oft angenommen wurde, jede Lage der Substituenten gleich begünstigt ist, sondern dass *eine* stabile Lage existiert, die der Winkel β = etwa 140° charakterisiert[3]). Wir sehen eine Bestätigung dieser Auffassung in dem Ergebnis der interferometrischen Untersuchung des Dichloräthans durch Debye[4]), aus dem sich, wie wir kürzlich zeigen konnten[5]), derselbe Winkel von 140° berechnet[6]).

Auch Herr Weissberger vertritt nicht den Standpunkt, dass im Dichloräthan alle möglichen Lagen gleich begünstigt sind, er nimmt

[1]) Das ergibt sich aus der hohen Widerstandsfähigkeit tetra-*o*-substituierter Biphenyle gegen Racemisierungsversuche. Vgl. Kuhn und Albrecht, Lieb. Ann. **455**, 282. 1927. **458**, 221. 1927. Die ganz aus dem Rahmen des sonst Bekannten fallende Angabe von Bell und Robinson (J. chem. Soc. London **1927**, 2234) bezüglich der Racemisierung von Tetranitrodiphensäure mit Essigsäureanhydrid bedarf wohl noch der Bestätigung. [2]) Vgl. den Übergang von Diphensäure in ihr Anhydrid oder in Fluorenon-4-carbonsäure:

COOH *COOH*

→

COOH *CO*

[3]) Weissberger bevorzugt für 1,2-Dichloräthan ein Moment von 1·4; nach den neuesten Angaben von Gross (Physikal. Z. **32**, 587. 1931) dürfte der ältere Wert 1·85, mit dem auch wir gerechnet haben, zutreffen. [4]) Debye, Physikal. Z. **30**, 84. 1929. **31**, 142. 1930. Ber. Sächs. Ges. **81**, 29. 1930. Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930. [5]) Physikal. Z. **32**, 263. 1931. [6]) Über die Deutung des scheinbar widersprechenden Befunds von Wierl (Physikal. Z. **31**, 366. 1930. Z. Elektrochem. **36**, 675. 1930. Naturw. **18**, 778. 1930) vgl. unsere in Anm. 5 zitierte Arbeit.

— wenn wir seine Ausführungen richtig verstehen[1]) — an, dass zwar alle Lagen möglich, dass aber nur zwei (cis- und trans-Konfiguration) begünstigt sind, in denen die Mehrzahl der Moleküle sich befindet. Diese Auffassung unterscheidet sich von der unserigen, die natürlich auch Schwingungen um die angenommene stabile Konfiguration zulässt, wesentlich dadurch, dass sie zwei Lagen für stabil hält. Das einzige Argument, das Herr WEISSBERGER vorbringt, liegt darin, dass unser Modell ein ganz unsymmetrisches Gebilde darstellt, während die Lagen hoher Symmetrie wesentlich begünstigt sein sollen. Dieses Argument erscheint uns solange unverständlich, als auch Herr WEISSBERGER die Abstossung zwischen gleichen, die Anziehung zwischen ungleichen Substituenten im Molekül des Dichloräthans postuliert, Kräfte, von deren Art und Grösse wir nichts wissen[2]). Unser Modell sagt aus, dass die Anziehung der zwei Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom 1 auf das Chloratom am Kohlenstoffatom 2 nicht vernachlässigt werden darf gegen die abstossende Wirkung des Chlors am C^1 auf das am C^2. Die Überlegungen von L. MEYER[3]), die WEISSBERGER anführt, sind insofern noch nicht als definitiv zu betrachten, als er nur das elektrostatische Potential der C-Cl-Momente berücksichtigt, die C-H-Momente hingegen gleichfalls vernachlässigt[4]). Solange Herr WEISSBERGER kein positives Argument für die Existenz zweier isomerer Dichloräthane anführen kann, solange vielmehr die Dipolmessungen sich sehr einfach mit unserer Annahme deuten lassen, liegt kein Grund vor, die letztere zu verlassen.

WEISSBERGER und SÄNGEWALD[5]) haben vor einiger Zeit die Dipolmomente der beiden Stilbendichloride bestimmt; ihre Verschiedenheit ist ein wesentliches

[1]) WEISSBERGERS Ansicht entspricht also etwa der kürzlich von WOLF und BODENHEIMER (Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 620. 1930) vertretenen, nach der die Existenz mehrerer „Rotationsisomerer" möglich sein soll. Wir möchten betonen, dass ein Beweis dafür noch aussteht. [2]) Man vgl. hierzu die bemerkenswerten Ausführungen von INGOLD und seinen Mitarbeitern (J. chem. Soc. London **1931**, 2153, 2170) über die Gründe für die Zickzackanordnung der Kohlenstoffatome in Polymethylendicarbonsäuren; sie ist durch die „Natur" der CH_2-Gruppe bedingt. [3]) L. MEYER, Z. angew. Ch. **34**, 747. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **8**, 27. 1930. [4]) Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. hierzu die Überlegungen von STUART, Physikal. Z. **32**, 793 und zwar 797. 1931, nach denen eben unter Berücksichtigung von Ort und Grösse der C-H-Momente eine um 120° aus der cis-Stellung der Cl-Atome verdrehte Konfiguration des Dichloräthans infolge der Dipolanziehung sehr wahrscheinlich stabiler ist als die trans-Konfiguration. STUART weist darauf hin, dass ausserdem noch der Dispersions- und Induktionseffekt einen kleinen Einfluss haben könnte. [5]) WEISSBERGER und SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930.

Argument gegen die Gleichbegünstigung aller Lagen. Mit Hilfe unserer Rechenweise ergibt sich, dass die Verbindung mit dem Moment 1·27 die meso-Form ist, wenn wir nur annehmen, dass die räumliche Anordnung des Moleküls durch den Winkel $\beta = 140°$ charakterisiert ist. Für die rac.-Form ist diese Berechnung nicht eindeutig, weil nur die meso-Form dadurch ausgezeichnet ist, dass alle Substituentenpaare durch den Winkel β verknüpft sind, wenn das für die beiden Chloratome gilt. Bei der rac.-Form hingegen lässt das Modell die Vieldeutigkeit des Ergebnisses voraussehen, weil durch den Winkel 140° ein neues Asymmetrieelement in das Molekül hineingetragen wird[1]). Auf diese konfigurative Zuordnung haben bereits WEISSBERGER und SÄNGEWALD[2]) aus dem blossen Vergleich der Momentwerte geschlossen — sie ist exakt auf experimentellem Wege kürzlich von WEISSBERGER und BACH[3]) bewiesen worden.

Wir berechnen das Moment des meso-Stilbendichlorids, indem wir annehmen, dass die Kohlenstofftetraeder unverzerrt sind, was aus dem Fall des Äthylenchlorids deswegen übernommen werden darf, weil auch Einführung eines Phenyls in das Chlormethyl keine wesentliche Verzerrung hervorruft, wie wir im Falle des Benzylchlorids kürzlich gezeigt haben[4]).

Die Polarkoordinaten der beiden Chlor- und der beiden Wasserstoffmomente sind (ω = Tetraederwinkel):

(Cl^1)	μ_1	$180-\omega$	0
(H^1)	μ_2	$180-\omega$	120°
(Cl^2)	μ_1	ω	β
(H^2)	μ_2	ω	$\beta + 120°$.

[1]) Es besteht an sich noch die Möglichkeit, dass der Winkel 140° nur für die meso-Form Bedeutung besitzt, während in der rac.-Form an sich eine andere relative Stellung der polaren Gruppen die stabile Lage darstellt, und zwar eine der cis-Form ähnlichere Stellung. So weiss man aus dem Verhalten gegen Borsäure (vgl. BOESEKEN, Solvay-Vortrag 1931), dass die alkoholischen Hydroxyle in Derivaten der meso-Weinsäure voneinander weiter entfernt sind als in den entsprechenden der optisch aktiven Weinsäure. Ähnlich scheinen die Verhältnisse bei den diastereomeren sym-Diisopropylbernsteinsäuren zu liegen. Nach BONE und SPRANKLING (J. chem. Soc. London **77**, 662. 1900) ist die eine erheblich stärker sauer als die andere (mehr als 20mal so stark); die saurere Form dürfte die Carboxyle in grösserer Nähe, die andere in trans-ähnlicher Lage enthalten; erstere gibt auch erheblich leichter ein Anhydrid. Eingehende Versuche über diesen Fall sind in unserem Laboratorium im Gange. — Wir möchten bei dieser Gelegenheit betonen, dass wir keineswegs für alle Fälle die gleiche, sondern nur für jeden Fall eine einzige Konfiguration postulieren. So widerspricht es keineswegs unserer Auffassung bezüglich des Äthylenchlorids, dass vom sym-Dichloräthylen $CHCl=CHCl$ die cis-Form die begünstigte zu sein scheint [worauf WEISSBERGER (loc. cit.) nach den Versuchen von EBERT und BÜLL (Z. physikal. Ch. (A) **152**, 451. 1931) hinweist]. [2]) WEISSBERGER und SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. [3]) WEISSBERGER und BACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1095. 1931. [4]) Das Moment des Benzylchlorids haben in vorzüglicher Übereinstimmung mit unserem Wert (1·85) WEISSBERGER und SÄNGEWALD (Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930) zu 1·87, PARTS (Z. physikal. Ch. (B) **12**, 323. 1931) zu 1·85 bestimmt.

Das ergibt die folgenden rechtwinkligen Koordinaten:

$$\begin{array}{llll}
(Cl^1) & \mu_1\sqrt{\frac{8}{9}} & 0 & \frac{\mu_1}{3} \\
(H^1) & -\frac{\mu_2}{2}\sqrt{\frac{8}{9}} & -\frac{\mu_2}{2}\sqrt{3}\sqrt{\frac{8}{9}} & \frac{\mu_2}{3} \\
(Cl^2) & \mu_1\sqrt{\frac{8}{9}}\cos\beta & -\mu_1\sqrt{\frac{8}{9}}\sin\beta & -\frac{\mu_1}{3} \\
(H^2) & -\frac{\mu_2}{2}\sqrt{\frac{8}{9}}\cos\beta-\frac{\mu_2}{2}\sqrt{\frac{8}{9}}\sqrt{3}\sin\beta & +\frac{\mu_2}{2}\sqrt{\frac{8}{9}}\sin\beta-\frac{\mu_2}{2}\sqrt{\frac{8}{9}}\sqrt{3}\cos\beta & -\frac{\mu_2}{2}.
\end{array}$$

Daraus folgt:

$$\mu^2 = \frac{8}{9}\left\{\left[\cos\beta\left(\mu_1-\frac{\mu_2}{2}\right)-\sin\beta\cdot\frac{\mu_2}{2}\sqrt{3}+\mu_1-\frac{\mu_2}{2}\right]^2 + \left[\sin\beta\left(\frac{\mu_2}{2}-\mu_1\right)-\cos\beta\frac{\mu_2}{2}\sqrt{3}-\frac{\mu_2}{2}\sqrt{3}\right]^2\right\} = \frac{16}{9}(\mu_1^2+\mu_2^2+\mu_1\mu_2)(1+\cos\beta)$$

und durch Einsetzen von $\mu_1 = -1{\cdot}56$ und $\mu_2 = +0{\cdot}4$:

$$\cos\beta = \frac{9\,\mu^2}{51{\cdot}48} - 1.$$

Setzen wir $\mu = 2{\cdot}75$, so ergibt sich für $\beta = 71°$, mit $\mu = 1{\cdot}27$ hingegen 136°, also in so guter Übereinstimmung mit dem üblichen Wert 140°, dass wir daraufhin dem Stilbendichlorid mit dem Moment 1·27 meso-Struktur und folgerichtig der anderen Verbindung rac.-Natur zuschreiben.

III.

Die dritte Gruppe, die neben den Äthan- und Biphenylderivaten zur Diskussion steht, bilden die di-p-substituierten Benzolderivate, für die der Valenzstrich nicht die Symmetrieachse der Substituenten ist. Wir haben in unserer I. Mitteilung betont, dass solche Substituenten ausser durch den Absolutwert ihres Moments noch durch den Winkel φ charakterisiert werden müssen und auch charakterisiert werden können, den dieses Moment mit dem (natürlich in der Benzolebene liegenden) Valenzstrich bildet. Aus dem Moment des p-Chloranisols und des p-Chlorbenzoesäureäthylesters, die wir zu $\mu_1 = 2{\cdot}24$ bzw. 2·00 bestimmten, berechnet sich unter Verwendung der Momente $\xi = 1{\cdot}23$

---

[1]) Aus dem Moment des p-Nitroanisols hatten wir früher φ zu 67° 25′ errechnet. Dieser Wert dürfte angesichts der Sonderstellung der Nitrogruppe — vgl. z. B. das Moment des p-Nitroanilins — ungenauer sein.

Anmerkung bei der Korrektur: Von O. Fuchs ist inzwischen dieselbe Formel in allgemeinerer Weise abgeleitet worden (Z. physikal. Ch. (B) **14**, 339. 1931). An Hand des Moments 1·21 von p-Kresylmethyläther errechnet Fuchs den Winkel φ für Anisolderivate zu 78°.

bzw. 1·8 für Anisol bzw. Benzoesäureäthylester der Winkel φ zu 74°[1]) bzw. 107° aus der Gleichung:

$$\cos\varphi = \frac{\xi^2 + \eta^2 - \mu_1^2}{2\,\xi\,\eta},$$

wobei η das Moment des Chlors, also –1·56 ist.

Im Hydrochinondimethyläther und Terephthalsäurediäthylester (Moment 1·73 bzw. 2·3) sind durch diesen Winkel φ zwei Kegel definiert, auf deren Mänteln die Vektoren liegen können. Jeder Lage des einen Vektors bei festgehaltenem anderem entspricht ein Moment μ; sie ist durch den Winkel α definiert, um den man aus der Lage grösster Entfernung der Vektoren herausgeht[1]). α und μ sind durch die Gleichung

$$\cos\alpha = 1 - \frac{\mu^2}{2\,\xi^2 \sin^2\varphi}$$

miteinander verknüpft. Man erhält so unter der Annahme, dass starre Modelle vorliegen, in denen die Substituentenvektoren streng definierte relative Lagen einnehmen, für den Hydrochinondimethyläther $\alpha = 94°$, für Terephthalsäurediäthylester $\alpha = 84°$. Für Terephthalaldehyd hatten wir früher α zu 85° bestimmt.

Herr Weissberger bemängelt dieses Rechenverfahren, und zwar an Hand seiner Messungen am p-Xylylendichlorid

$$ClCH_2-\langle\;\rangle-CH_2Cl$$

(auch die Gruppe $-CH_2Cl$ ist ein „irregulärer" Substituent). Er vergleicht die Verbindung mit dem Äthylenchlorid und folgert aus der Vergrösserung der Entfernung zwischen den beiden Äthankohlenstoffatomen um etwa 4 Å, dass die Wechselwirkung der CH_2Cl-Gruppen hier ganz aufgehört haben dürfte. Unter der Annahme, dass alle möglichen Lagen der Substituenten gleichbegünstigt sind, errechnet er das Moment des p-Xylylenchlorids zu 2·4, während der gefundene Wert[2]) 2·23 beträgt.

Dazu ist zweierlei zu sagen:

1. Herr Weissberger selbst wird nicht glauben, dass diese Überlegung etwas für oder gegen eine Ansicht bezüglich der diskutierten Frage beweist. Das gefundene Moment kann so gedeutet werden, wie es Herr Weissberger tut, es kann so erklärt werden, wie wir es vor-

[1]) Herr Weissberger hat unsere Auffassung in diesem Punkte missverstanden; der Winkel α entspricht nicht dem Winkel β bei den Biphenyl- und Äthanderivaten, wo die Zählung von der cis-Lage ausgeht, sondern 180–β. [2]) Weissberger und Sängewald, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930.

geschlagen haben; aber welche Betrachtungsweise die zweckmässigere ist, das ist die Voraussetzung der Rechnung, nicht ihr Ergebnis. Wir sagen: Die Gruppe CH_2Cl ist durch ihren Absolutwert 1·84 und durch den Winkel φ charakterisiert, der sich aus dem von uns zu 2·15 bestimmten Moment des *p*-Chlorbenzylchlorids[1]) in der Grösse 102° ergibt. Aus diesem Wert folgt weiter der Winkel α, unter dem sich die beiden $-CH_2Cl$-Vektoren im Xylylendichlorid zusammensetzen, zu 76°.

2. Wie kommt das „theoretische" Moment 2·4 des Xylylenchlorids zustande? Wenn man die Annahme macht, dass solche Moleküle sich im „ideal entkoppelten Zustand"[2]) befinden, d. h. also, dass etwa nur ein loser Faden die polaren Gruppen miteinander verbindet, der keine Wechselwirkung zulässt, so erhält man ein Molekülmoment, das gleich $\sqrt{2}$ mal dem Moment der CH_2Cl-Gruppe ist, also 2·60 [nicht 2·4, wie Weissberger angibt[3])]. Nun ist diese Berechnungsweise sicher unzulässig, da erstens die Valenzrichtungen am Benzolkern ja a priori starr festgelegt sind und da zweitens der Benzolkern, wie wir schon eingangs betonten, jede Wirkung der Substituenten aufeinander fortpflanzen kann. Daraus ergibt sich, dass die ganze Betrachtungsweise Weissbergers „abwegig" ist[4]), und wir sehen keinen Grund, von unserem einfachen und anschaulichen Verfahren abzugehen.

Es sei zum Schluss nur noch hinzugefügt, wie sich nach unserer Meinung das Moment des Äthylenchlorids (und des *p*-Xylylendichlorids) berechnen würde, wenn man alle Lagen als energetisch gleichberechtigt betrachtet. Wir hatten früher[5]) die folgende Beziehung zwischen unserem Winkel β, dem Moment μ des Moleküls und dem Moment ξ des polaren Substituenten (hier Chlor) abgeleitet:

$$\cos\beta = \frac{9}{16}\frac{\mu^2}{\xi^2} - 1,$$

[1]) Wir haben auch das Moment des *p*-Nitrobenzylchlorids bestimmt; es hat den Wert 3·63. Daraus würde sich φ zu 117, α zu 86° berechnen; doch sind die Werte weniger sicher als die oben angegebenen; vgl. dazu Anm. 1, S. 91. [2]) Vgl. Ebert, Leipziger Vorträge **1929**, 64. [3]) Die Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert 2·23 ist damit recht schlecht, und auch der von Weissberger herangezogene Effekt der Verdrückung der Methankohlenstofftetraeder durch den Kern, der aus den Messungen von Parts [Z. physikal. Ch. (B) **12**, 323. 1931] am Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid folgt, wird bei dieser Betrachtungsweise nicht viel helfen, da Parts gerade für Benzylchlorid einen sehr kleinen Effekt berechnet hat. [4]) Was der Satz: „Rechnet man nach Bergmann und Engel mit dem Wert 2·23 für das *p*-Xylylenchlorid einen Winkel für die Chlormethylengruppen aus, so muss man nahezu 90° erhalten" in der Publikation Weissbergers bedeuten soll, ist uns leider ganz unverständlich. Nach unserem Verfahren kann man aus dem Moment des Xylylenchlorids allein gar keinen Winkel errechnen. [5]) I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111, und zwar 132. 1930.

wofür man auch schreiben kann:

$$\mu = \frac{4\,\xi}{3}\sqrt{1+\cos\beta}\,.$$

Das mittlere Moment des ungehemmt rotierenden Moleküls ergibt sich daraus durch Integration über β zwischen 0 und π und Division durch π:

$$\bar{\mu} = \frac{4\,\xi}{3\,\pi}\int\limits_0^{\pi}\sqrt{1+\cos\beta}\,d\beta = \frac{4\,\xi}{3\,\pi}\left[2\sqrt{1+\cos\beta}\right]_0^{\pi} = \frac{8\sqrt{2}\,\xi}{3\,\pi}\,.$$

(Die Integration gelingt leicht, wenn man setzt:

$$1+\cos\beta = x$$
$$dx = -\sin\beta\,d\beta).$$

So ergibt sich $\mu = 2{\cdot}35$, während der experimentelle Wert für Äthylenchlorid 1·4, für *p*-Xylylendichlorid 2·23 beträgt. Letzterenfalls ist, wie wir zugeben, die Übereinstimmung recht gut. Trotzdem möchten wir im Sinne der vorstehenden Ausführungen dieser Übereinstimmung keine physikalische Bedeutung beilegen, sondern weiterhin an der Annahme starrer Konfigurationen auch an einfachen Bindungen festhalten.

Messungen.

Die Messungen wurden in der üblichen Weise in Benzollösung ausgeführt, auch die Buchstaben in den nachstehenden Tabellen haben die übliche Bedeutung.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+0}
			1. 6, 6′-Diamino-2, 2′-ditolyl. $t = 19{\cdot}9°$ C[1].						
0	78	0·87877	2·2842	2·2842	26·6063	26·6063	—	—	→
0·01554	80·083	0·88509	2·3603	2·3010	28·2273	27·3693	130·89	75·69	55·20
0·01829	80·450	0·88620	2·3713	2·3042	28·4787	27·5081	129·01	75·93	53·08
0·01942	80·602	0·88667	2·3743	2·3055	28·5593	27·5638	127·17	75·91	51·26
0·02410	81·230	0·88857	2·4013	2·3108	29·1013	27·7967	130·13	76·00	54·13
			$P^{\infty}_{A+O} = 58{\cdot}4$. $\mu = 1{\cdot}66 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.						
			2. *p*-Chloranisol. $t = 21{\cdot}8°$ C.						
0	78	0·87652	2·2803	2·2803	26·6177	26·6177	—	—	→
0·01531	78·988	0·88373	2·3897	2·2826	28·2963	26·7681	136·23	36·44	99·79
0·02386	79·539	0·88775	2·4627	2·2839	29·3657	26·8530	141·77	36·48	105·29
0·03107	80·004	0·89115	2·5176	2·2851	30·1579	26·9225	140·56	36·43	104·13
0·03636	80·345	0·89364	2·5575	2·2858	30·7257	26·9728	139·59	36·38	103·21
			$P^{\infty}_{A+O} = 105{\cdot}0$. $\mu = 2{\cdot}24 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.						

[1]) Das verwendete Präparat wurde von Herrn Dipl.-Ing. STEFAN SÁNDOR dargestellt; es zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D = 32{\cdot}6°$ (in salzsaurer Lösung), während optisch reines Diaminoditolyl nach MEISENHEIMER und HÖRING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1425. 1927) die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -34{\cdot}8$ (in salzsaurer Lösung) besitzt.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
3. p-Chlorbenzoesäureäthylester. $t = 20·2°$ C.									
0	78	0·87841	2·2836	2·2836	26·6081	26·6081	—	—	→
0·01659	79·767	0·88726	2·3797	2·2857	28·3219	26·9188	129·92	45·34	81·58
0·02683	80·858	0·89273	2·4402	2·2869	29·3780	27·1900	129·84	48·30	81·54
0·03536	81·766	0·89728	2·4941	2·2880	30·2957	27·3725	130·91	48·23	82·68
0·05633	83·999	0·90847	2·6073	2·2906	32·2569	27·8125	126·89	47·99	78·90
$P^{\infty}_{A+O} = 84·25$. $\mu = 2·00 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.									
4. p-Chlorbenzylchlorid. $t = 20·1°$ C.									
0	78	0·87853	2·2838	2·2838	26·6075	26·6075	—	—	→
0·02265	79·880	0·89113	2·4361	2·2892	29·0180	26·9419	133·05	41·38	91·67
0·02744	80·278	0·89382	2·4656	2·2901	29·4767	27·0088	131·06	41·23	89·93
0·03692	81·065	0·89914	2·5262	2·2924	30·4013	27·1463	129·36	41·20	88·16
0·04882	82·052	0·90582	2·6103	2·2954	31·6393	27·3188	129·68	41·18	88·50
$P^{\infty}_{A+O} = 93·7$. $\mu = 2·11 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.									
5. p-Nitrobenzylchlorid. $t = 20·2°$ C.									
0	78	0·87841	2·2836	2·2836	26·6081	26·6081	—	—	→
0·01302	79·218	0·88752	2·5430	2·2891	30·3157	26·8256	311·3	43·3	268·0
0·02220	80·075	0·89394	2·7166	2·2928	32·6008	26·9763	296·6	43·2	253·4
0·03124	80·921	0·90026	2·8857	2·3015	34·7017	27·1975	285·7	43·2	242·5
0·04877	82·560	0·91252	3·2288	2·3040	38·5655	27·4119	271·8	43·1	228·7
$P^{\infty}_{A+O} = 277·0$. $\mu = 3·63 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.									

Präparate.

p-Nitrobenzylchlorid stand uns durch die Liebenswürdigkeit der Höchster Farbwerke zur Verfügung. Es wurde durch Vakuumdestillation ($Kp._{20}$ 150° bis 160°) und darauffolgende mehrmalige Kristallisation aus Methylalkohol gereinigt und bildete dann farblose Nadeln vom Schmp. 73°.

p-Chlorbenzoesäureäthylester: 12 g p-Chlorbenzoesäure wurden mit 20 g Alkohol und 1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure 4 Stunden am Wasserbad erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert, getrocknet und mehrmals destilliert. $Kp._{50}$ 142°. Ausbeute 10 g.

p-Chloranisol: Nach der von E. FISCHER[1]) für Anisol angegebenen Vorschrift wurde p-Chlorphenol mit Dimethylsulfat veräthert. Die

[1]) E. FISCHER, Darstellung organischer Präparate, S. 58 (Braunschweig 1922).

Reaktion war sehr lebhaft. Das Präparat siedete unter 12 mm bei 79·5°. Ausbeute 28·5 g aus 43 g *p*-Chlorphenol.

p-Chlorbenzylchlorid[1]): In 230 cm³ mit 5 g Jod versetztes Benzylchlorid wurde unter Kühlung mit Eiswasser Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 70 g eingeleitet. Das Produkt wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert und die zwischen 205° und 230° übergehende Fraktion in Äther aufgenommen, mit Thiosulfatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und neuerlich destilliert. $Kp._{772}$ 217° bis 218°. $Kp._{14}$ 94° bis 96°. Schmp. 26°. Ausbeute 185 g.

[1]) Vgl. Beilstein, Kühlberg und Neuhof, Lieb. Ann. **146**, 321. 1868.

Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von E. Bergmann und L. Engel.

(10. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen[1]).

Von

Arnold Weissberger.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 11. 31.)

Es wird erneut auseinandergesetzt, warum die von Bergmann und Engel berechneten Winkel, die die Projektionen drehbarer Gruppen miteinander bilden sollen, nicht reell sind. Dazu dient auch der Vergleich der Dipolmomente der stereoisomere Stilbendichloride Bis[α-chlor-benzyl-]benzole. Die Momente der letzteren werden neu mitgeteilt.

Die Ausführungen von Bergmann und Engel[2]) vermögen nicht meine Ansicht über die einfachen Bindungen zu ändern[3]) und mich davon zu überzeugen, dass den von jenen Autoren errechneten Winkeln α und β physikalische Bedeutung zukommt; zumal da neue Versuche für die von mir vertretene[4]) Theorie und gegen Bergmann und Engel entscheiden.

Zu I. Bergmann und Engel berechnen aus dem Dipolmoment des 6,6′-Diamino-2,2′-ditolyls, dass die Ebenen der beiden Benzolringe miteinander einen Winkel von 67° bilden, und fahren fort[5]):

„Die Messung des Moments führt hier also zu demselben Ergebnis wie der Nachweis der Zerlegbarkeit in optische Antipoden, und auch Herr Weissberger wird in diesem Falle kaum die Berechtigung unseres Rechenverfahrens anzweifeln können[6]).“

[1]) 9. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **13**, 383. 1931. [2]) Im folgenden angeführt als B. u. E. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **12**, 408. 1931. Im folgenden angeführt als 8. Mitt. [4]) Ich hebe durch diese Bezeichnung hervor, dass die Theorie nicht etwa von mir stammt. Sie ist vielmehr schon in den frühesten stereochemischen Theorien enthalten, wenn es auch erst seit den Untersuchungen von P. Debye möglich ist, sie durch Dipolmomentbestimmungen experimentell zu verifizieren. [5]) Bei den wörtlichen Anführungen werden die Nummern der Anmerkungen und — bei einigen Stellen meiner eigenen Arbeit — die Verweisungen im Text weggelassen. Sperrungen im Original sind auch in den Zitaten gesperrt. Stellen, die das Original nicht hervorhebt, die aber im Zitat markiert werden sollen, sind kursiv gedruckt. [6]) B. u. E., S. 87.

Aus der Spaltbarkeit von Diphenylderivaten folgt aber nur, dass die Ringebenen überhaupt einen Winkel miteinander bilden, und dass die deshalb möglichen enantiomorphen Formen nicht mit einer die Spaltung verhindernden Geschwindigkeit ineinander übergehen. Über die Grösse des Winkels (sofern sie nur von 180° verschieden ist) sagt die Spaltbarkeit nichts aus. Es ist nicht zu verstehen, was diese mit den Berechnungen von BERGMANN und ENGEL zu tun haben soll. Dass die genannten Autoren dort, wo ein Winkel ist, einen finden, ist nicht zu bezweifeln. Seine Grösse berechnen sie aber, sobald Schwingungen um eine Mittellage bestehen, wie das Folgende zeigt, falsch, und sie finden Winkel auch dort, wo freie Drehbarkeit herrscht, d. h. alle Lagen von 0° bis 360°[1]) gleich wahrscheinlich sind.

Zu II. BERGMANN und ENGEL[2]) sagen, meine Auffassung unterscheide sich von der ihrigen,

„die natürlich auch *Schwingungen* um die angenommene stabile Konfiguration *zulässt*, wesentlich dadurch, dass sie zwei Lagen für stabil hält."

Die genannten Autoren irren aber, wenn sie glauben, ihre Auffassung liesse nennenswerte Schwingungen um die stabile Konfiguration generell zu. Sie hätten der von ihnen beanstandeten Mitteilung[3]) entnehmen können, dass nur, wenn die Projektionen der betreffenden Gruppen miteinander einen Winkel α bzw. β von 90° bilden, symmetrische Schwingungen um diese Lage das Moment der Verbindungen nicht ändern. Ergibt die Rechnung von BERGMANN und ENGEL einen anderen Winkel als einen rechten, so bleibt um diesen theoretisch keine Schwingungen mehr übrig. Bestehen doch Schwingungen, so müssen sie auch in der Rechnung berücksichtigt werden, und dann erhält man eben andere Winkel als nach den genannten Autoren. F. EHRHARDT[4]) hat den Einfluss von Temperaturschwingungen auf das Dipolmoment des 1,2-Dichloräthans ($1{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.) rechnerisch behandelt. Er nahm an, dass die beiden CH_2Cl-Gruppen symmetrische Schwingungen um die trans-Lage (die

[1]) 8. Mitt., S. 408. [2]) B. u. E., S. 8, 9. [3]) 8. Mitt., S. 409, Zeile 16 von oben sowie Anm. 3. [4]) Demnächst erscheinende Dissertation aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig. In dieser wird auf die Deutung der interferometrischen Befunde durch BERGMANN und ENGEL eingegangen und gezeigt, dass die röntgenographischen Ergebnisse nicht die Ansicht von B. u. E. stützen, sondern am besten damit zu deuten sind, dass die Moleküle symmetrische Temperaturschwingungen um die trans-Lage ausführen. Für seine Mitteilungen möchte ich Herrn EHRHARDT bestens danken.

selbst das Moment Null hat) ausführen, und fand, dass sich bei Maxwellscher Verteilung das obige Moment bereits ergibt, wenn nur 10% der Moleküle um mehr als 55° aus der trans-Lage herausschwingen, d. h. nur 2% um mehr als 90°.

Gegenüber der verschiedenen Bewertung der Schwingungen tritt die Annahme einer verschiedenen Anzahl[1]) bevorzugter Lagen als zwischen Bergmann-Engel und mir unterscheidend, zurück. Die genannten Autoren bemerken richtig, dass meine Ansicht der kürzlich von K. L. Wolf und W. Bodenheimer[2]) vertretenen entspricht, und es ist anzuerkennen, dass nicht nur cis- und trans-Lagen bevorzugt sein können, sondern auch solche, die durch die Anziehung der zwei Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom 1 auf das Chloratom am Kohlenstoffatom 2[3]) bedingt sind. Dadurch werden aber die Kräfte, die symmetrische Lagen, besonders die trans-Lage begünstigen, nicht aufgehoben und es tritt eine Verflachung der Energieberge zwischen diesen Lagen ein, die im Sinne einer Erleichterung der Schwingungen wirkt und noch mehr zu deren Berücksichtigung zwingt. Selbst wenn aber an Stelle der Energieberge Minima der potentiellen Energie treten sollten, ist anzunehmen, dass die kinetische Energie bei Zimmertemperatur ausreicht, Schwingungen um die ausgezeichneten Lagen anzuregen, die eine Berechnung von Winkeln nach den Ansätzen von Bergmann und Engel verbieten.

Zu III. Der von Bergmann und Engel angemerkte Unterschied zwischen den komplementären Winkeln α und β[4]) ist ganz irrelevant; denn er veranlasst nur zur Änderung des Satzes

„Für den entsprechenden Winkel der *CHO*-Gruppen im *p*-Phthalaldehyd errechnen sie 85° 14′, ‚also nahezu 90°‘.“ in „Für den entsprechenden Winkel der *CHO*-Gruppen im *p*-Phthalaldehyd errechnen sie 94° 86′, ‚also nahezu 90°‘.“[5])

---

[1]) Auch nach B. u. E. sind z. B. im Dichloräthan und in der Diphensäure zwei Lagen gleich wahrscheinlich (Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111. 1930). Im letzteren Falle unterscheiden sie sich wie Bild und Spiegelbild. Ihre Trennung wird unmöglich, wenn sie durch Schwingungen ineinander übergehen und „eine solche Schwingung pro Stunde und Molekül“ (B. u. E., Z. physikal. Ch. (B) **8**, 131. 1930) erfolgt. Diese Häufigkeitsangabe ist nicht verständlich. [2]) K. L. Wolf und W. Bodenheimer, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 620. 1931. Vgl. hierzu auch C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 166. 1931. [3]) B. u. E., S. 89. [4]) B. u. E., S. 92, Anm. 1. [5]) 8. Mitt., S. 409.

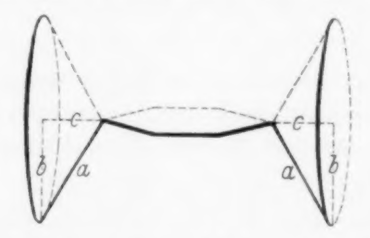
BERGMANN und ENGEL schreiben bei der Diskussion der Momente des p-Xylylendichlorids:

„Wie kommt das ‚theoretische' Moment 2·4 des Xylylenchlorids zustande? Wenn man die Annahme macht, dass solche Moleküle sich im ‚ideal entkoppelten Zustand' befinden, d. h. also, dass etwa nur ein loser Faden die polaren Gruppen miteinander verbindet, der keine Wechselwirkung zulässt, so erhält man ein Molekülmoment, das gleich $\sqrt{2}$ mal dem Moment der CH_2Cl-Gruppe ist, also 2·60 [nicht 2·4, wie WEISSBERGER angibt]"[1]).

In meiner Mitteilung steht:

„p-Xylylendichlorid hat ein Moment von $2 \cdot 23 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Unter Annahme freier Drehbarkeit um die Äthan—C—C-Bindung errechnet sich für das *s-Dichloräthan* der Wert $2 \cdot 4 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh., dem das Moment des p-Xylylendichlorids also nahe kommt. Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man eine nach Messungen von A. PARTS wahrscheinliche Verdrückung der Methankohlenstofftetraeder durch den Benzolring berücksichtigt."

Vernachlässigt man sie, so muss nämlich bei freier Drehbarkeit das Moment des *s*-Dichloräthans $ClHC—CHCl$ mit dem des p-Xylylendichlorids $ClHC—C_6H_4—CHCl$ identisch sein. Das Moment des p-Xylylendichlorids ist natürlich ebensowenig aus dem Moment des Benzylchlorids $C_6H_5CH_2Cl$ durch Multiplikation mit $\sqrt{2}$ zu berechnen, wie das des 1,2-Dichloräthans aus dem Moment des Methylchlorids CH_3Cl. BERGMANN und ENGEL nehmen nicht nur an, dass



ich diesen Fehler begangen hätte [d. h. nicht die Komponenten b (Figur) zusammensetzte, sondern die Vektoren a, was falsch ist, weil sich die Komponenten c gegenseitig aufheben], sondern auch, ich hätte mich dabei so verrechnet, dass ein für meine Beweisführung günstiges

[1]) B. u. E., S. 93. Wenn B. u. E. in der Anm. 4, S. 90 auch den Ort ihrer Veröffentlichung angeben würden, so lautete sie: Das Moment des Benzylchlorids haben in vorzüglicher Übereinstimmung mit unserem Wert (1·85) (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 406. 1930) WEISSBERGER und SÄNGEWALD (Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930) zu 1·87, PARTS (Z. physikal. Ch. (B) **12**, 323. 1931) zu 1·85 bestimmt.
[2]) 8. Mitt., S. 410.

Resultat herauskam. Dabei habe ich an der betreffenden Stelle die Arbeit von R. Sänger zitiert, der mit einer Formel von J. W. Williams das Moment des *s*-Dichloräthans richtig aus Bindungsmomenten und Winkelgrössen zu 2·4 berechnet hat!

In der Anm. 4 auf S. 93 sagen Bergmann und Engel:

„Was der Satz: ‚Rechnet man nach Bergmann und Engel mit dem Wert 2·23 für das *p*-Xylylenchlorid einen Winkel für die Chlormethylengruppen aus, so muss man nahezu 90° erhalten' in der Publikation Weissbergers bedeuten soll, ist uns leider ganz unverständlich. Nach unserem Verfahren kann man aus dem Moment des Xylylenchlorids allein gar keinen Winkel errechnen."

Der unverständliche Satz geht in meiner Mitteilung [1]) nach einem Semikolon wie folgt weiter:

„denn der letztere von diesen Autoren auch für den *p*-Phthalaldehyd errechnete Winkel ergibt sich nach ihrer Rechenmethode immer dann, wenn die betreffenden Substituenten frei drehbar sind. Bei freier Drehbarkeit zweier gleicher Gruppen mit dem zur Drehachse senkrechten Vektor A ist nämlich das resultierende Moment $\mu = A\sqrt{2}$, und es ist als Diagonale im Quadrat ebenfalls $A\sqrt{2}$, wenn sich die Projektionen der beiden Vektoren A in einer zur Drehachse senkrechten Ebene unter 90° schneiden. Den letzteren Winkel für reell zu halten, erscheint ganz abwegig."

Es ist doch wohl kaum deutlicher auszudrücken, dass Bergmann und Engel aus vektoranalytischen Gründen immer dann, wenn zwei Gruppen frei gegeneinander drehbar sind, einen Winkel α bzw. β von 90° finden müssen. Bergmann und Engel messen diesem Winkel physikalische Bedeutung bei. Ich meine, dass in den Fällen, wo Bergmann und Engel 90° errechnen, sich die betreffenden Gruppen „nicht mehr oder nur noch wenig beeinflussen und unter den Bedingungen der Messung alle Lagen 0 bis 2π annähernd gleich wahrscheinlich sind" [2]).

Dass diese Auffassung richtig ist, wird durch die folgenden experimentellen Ergebnisse bestätigt:

I.: C_6H_5 / Cl—C—H / Cl—C—H / C_6H_5

II.: C_6H_5 / Cl—C—H / H—C—Cl / C_6H_5 und C_6H_5 / H—C—Cl / Cl—C—H / C_6H_5

III.: C_6H_5 / Cl—C—H / C_6H_4 / Cl—C—H / C_6H_5

IV.: C_6H_5 / Cl—C—H / C_6H_4 / H—C—Cl / C_6H_5 und C_6H_5 / H—C—Cl / C_6H_4 / Cl—C—H / C_6H_5

[1]) 8. Mitt., S. 409. [2]) 8. Mitt., S. 410.

Nach den Untersuchungen von H. BACH, R. SÄNGEWALD und mir[1]) hat meso-Stilbendichlorid I ein elektrisches Moment von $1{\cdot}27 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh., *d, l*-Stilbendichlorid II ein solches von $2{\cdot}75 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Nach der von mir vertretenen Theorie muss der Unterschied der Momente von meso- und *d, l*-Verbindungen, der im in Rede stehenden Falle durch die gegenseitige Beeinflussung der direkt verknüpften $-CClHC_6H_5$-Gruppen bedingt ist, verschwinden oder geringer werden, wenn sich diese Gruppen „in der durch den Benzolring bedingten Entfernung nicht mehr oder nur noch wenig beeinflussen[2])". Diese Folgerung wurde geprüft, indem mit den ebengenannten Herren die stereoisomeren Bis[α-chlor-benzyl-]benzole III und IV dargestellt und ihre elektrischen Momente bestimmt wurden. Sie betragen in Übereinstimmung mit meinen Erwartungen $2{\cdot}2_8 \cdot 10^{-18}$ und $2{\cdot}4_8 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Der Unterschied ist also von 1·48 auf 0·2 elektrostat. Einh. zurückgegangen. Nach BERGMANN und ENGEL dagegen hätten die Momente der Bis[α-chlor-benzyl-]benzole mit denen der Stilbendichloride identisch sein müssen, denn diese Forscher sagen:

„Wir möchten schon hier hervorheben, weil es für unsere weiteren Betrachtungen von Wichtigkeit ist, dass die Vergrösserung der Entfernung zwischen den polaren Gruppen in unserem speziellen Fall keine wesentliche Einschränkung ihrer Wechselwirkung mit sich bringt, weil der Benzolkern als System konjugierter Doppelbindungen jede Wirkung leicht fortpflanzt[3])."

Die vorstehenden Befunde sprechen so eindeutig für die Richtigkeit der von mir vertretenen Theorie und so entschieden gegen die Ansicht von BERGMANN und ENGEL, dass ich wohl meinerseits diese Diskussion als beendet ansehen darf.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1095. 1931.
[2]) 8. Mitt., S. 410. [3]) B. u. E., S. 86.

Bemerkungen zur Geschwindigkeitskonstante mono- und bimolekularer Reaktionen.

Von

S. Roginsky und **L. Rosenkewitsch.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 8. 31.)

In dieser Arbeit wird versucht, die Frage der Geschwindigkeitskonstante mono- und bimolekularer Reaktionen weiter zu untersuchen. Die Grundvorstellungen werden präzisiert und neue experimentelle Angaben werden betrachtet. Es wird auf eine Reihe von Schwierigkeiten hingewiesen, die beim Aufbau einer erschöpfenden Theorie auftreten.

§ 1. Bei der Betrachtung der in der ARRHENIUSschen Gleichung enthaltenen Konstanten können für monomolekulare Reaktionen folgende Grundsätze als Ausgangspunkte dienen:

a) Die Konstante A der Gleichung

$$K = B \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) \tag{1}$$

ist die Differenz der mittleren Energie der reagierenden Molekel ε und der effektiven mittleren Energie $\bar{\varepsilon}$ aller Molekeln[1]).

b) Die Konstante B ist der mittleren Übergangswahrscheinlichkeit der aktivierten Molekeln proportional und muss aus dem Ausdruck

$$K = \sum_i F(W_i)\, D(W_i) \tag{2}$$

bestimmt werden, wo $F(W_i)$ die Wahrscheinlichkeit, eine Molekel mit der Energie W_i zu finden, und $D(W_i)$ die Zerfalls- oder Umgruppierungswahrscheinlichkeit dieser Molekel ist.

In unserem vorigen Artikel[2]) wurden ähnliche Sätze zugrunde gelegt. Doch setzen wir noch dazu die Anwesenheit bestimmter Energieniveaus voraus, mittels welcher der Prozess verläuft. In dieser Arbeit betrachten wir diese Voraussetzung und führen neue Überlegungen über die Geschwindigkeitskonstante an.

§ 2. Von den vielen bekannten Eigentümlichkeiten der monomolekularen Reaktionen möchten wir zu allererst darauf hinweisen, dass die totale innere Energie der Molekel, bei welcher der elementare

---

[1]) Siehe z. B. TOLMAN, Statistical Mechanics, Kap. 21. [2]) Z. physikal. Ch. (B) 10, 47. 1930.

Prozess am wahrscheinlichsten ist, nicht der Dissoziationsenergie D der Molekel gleich ist. Die optisch und thermisch bestimmte Dissoziationsenergie ist immer grösser als die Aktivierungsenergie A, oder

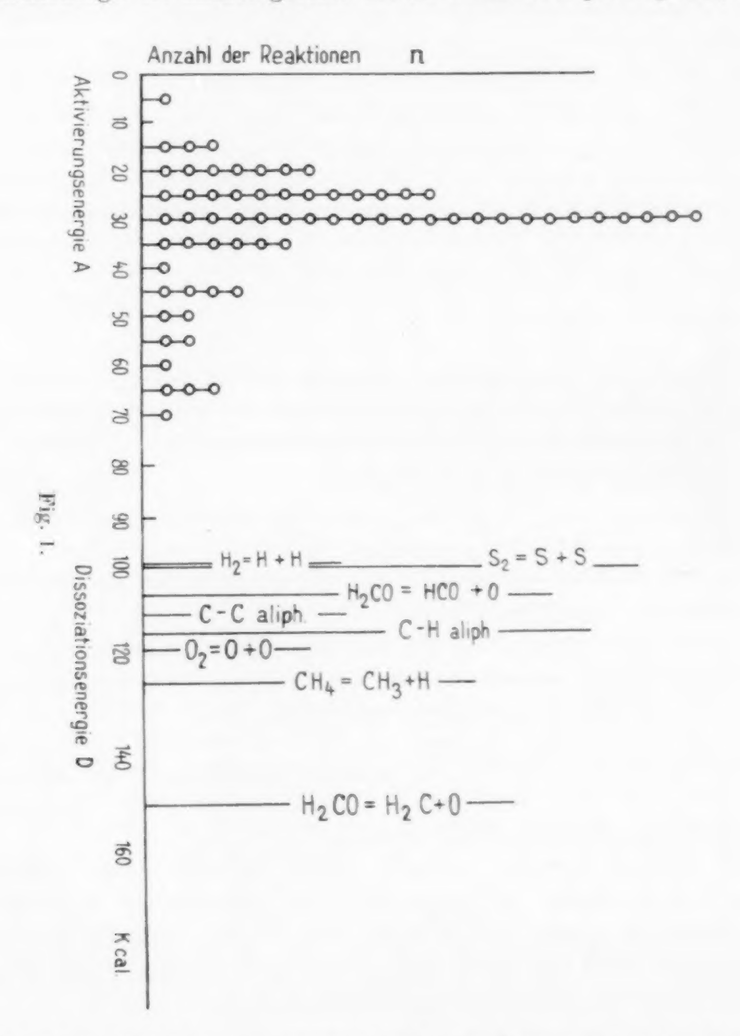


Fig. 1.

auch als die Aktivierungsenergie plus dem mittleren Energiegehalt der Molekel bei gegebener Temperatur, d. h. D ist immer grösser als ε.

In Fig. 1 ist die statistische Kurve für A für alle bis jetzt bekannten monomolekularen Reaktionen aufgetragen. Es ist leicht ersichtlich, dass der häufigste Wert für A zwischen 20 und 40 kcal liegt,

und dass Prozesse mit $A > 55$ kcal sehr selten sind. Für die Bindungen $C-C$, $C-H$, $C-N$ usw. sind aber die genau genug bestimmten Werte von D für grosse Molekeln gewöhnlich grösser als 100 kcal, und folglich um einigemal grösser als A für gewöhnliche monomolekulare Reaktionen. Für die häufig vorkommenden Prozesse mit $A \simeq 15$ kcal ist dieses Verhältnis noch frappanter. Es sei bemerkt, dass die Sache ebenso auch für die grösste Zahl der bimolekularen Reaktionen liegt.

Die Werte von D für verschiedene Bindungen sind auf der Fig. 1 durch vertikale Linien mit entsprechenden Zeichen bezeichnet. Auf derselben Figur sind auch die Werte von A angeführt. Die totale innere Energie ε der Molekeln kann A höchstens um 10 bis 15 kcal bei gewöhnlichen Reaktionstemperaturen übertreffen ($\sim 500°$ abs.). Vergleichen wir die totale innere Energie $\bar{\bar{\varepsilon}}$, bei welcher der Prozess durchschnittlich verläuft, mit der Dissoziationsenergie D, so sehen wir, dass auch $\bar{\bar{\varepsilon}}$ erheblich kleiner als D ist.

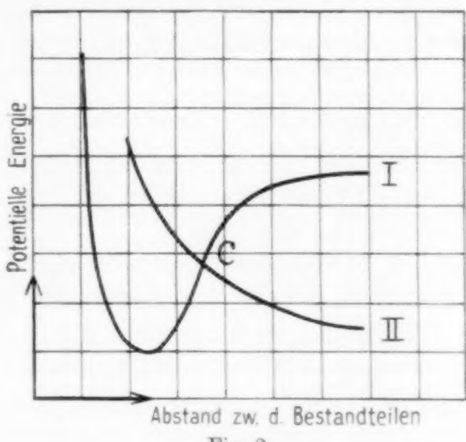


Fig. 2.

Die Tatsache, dass $\bar{\bar{\varepsilon}}$ immer kleiner und nicht gleich oder grösser als D ist, zwingt uns, die Aktivierungsenergie A mit dem Schnittpunkt C der Kurven auf Fig. 2 zu verbinden (oder auch mit mehreren Schnittpunkten einer Reihe von Kurven). Wir präzisieren den Begriff der Schwelle der Potentialenergie, indem wir ihn durch den Schnittpunkt der Kurven ersetzen, da die Anziehung nach plötzlichen Elektronenumgruppierung in Abstossung übergeht[1]).

[1]) D. h. nach einer plötzlichen Elektronendichteveränderung; siehe Artikel von L. Rosenkewitsch, Über die Aktivierungsenergie (in Vorbereitung zum Druck).

Dasselbe kann auch bei Umgruppierung von Molekeln stattfinden.

Bei einem gewissen Wert der inneren Energie kann die Molekel entweder C oder ein Niveau in der Nähe von C erreichen und in einen neuen Zustand übergehen.

Der Zerfall der Molekel wird dabei dem Übergang im Prädissoziationspunkt analog. Der Unterschied liegt nur darin, dass der Schnittpunkt der Kurve bei komplizierten Molekeln beim monomolekularen Zerfall ohne optische Anregung eines Elektronenniveaus verlaufen kann[1]).

Der neue Zustand des Restes und der Zerfallsprodukte ist die Folge des von einem Kernübergang begleiteten Elektronenübergangs.

Das Ersetzen der gewöhnlichen Potentialschwelle durch den Schnittpunkt der Kurven ist wesentlich für die Deutung von Reaktionen mit sehr kleinen Werten von B in Gleichung (1).

Die Beschreibung des Übergangsprozesses einer komplizierten Molekel in einen neuen Zustand mit Hilfe von Fig. 2 ist auf einer Schematisierung gegründet, worauf wir hier aufmerksam machen wollen. Insbesondere dürfen wir, streng genommen, nicht auf die Abszissenachse die Abstände zwischen den zwei Bestandteilen der Molekel auftragen, ohne die Abhängigkeit der Ordinate vom Energiezustand jedes Einzelteils einzuführen. Das Kurvenpaar hat also den Sinn einer gewissen Mitteilung über diese möglichen Zustände.

§ 3. Jede Molekel, die eine Energie erhalten hat, welche nahe bei $C_{\min}$ liegt — etwas kleiner oder grösser als $C_{\min}$ ist — wird zum Zerfall oder zur Umgruppierung fähig.

Wie im folgenden Paragraphen gezeigt werden wird, nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit rasch bei Entfernung nach oben oder nach unten von C längs den bestimmten Zuständen der Bestandteile der Molekel entsprechenden Kurven ab. Eine Molekel mit der Energie grösser als $C_{\min}$ wird in ihrer Schwingungs- und Rotationsbewegung durch C hindurchgehen und kann dabei zerfallen oder sich umgruppieren. In komplizierten Molekeln kann der Zustand, in welchem ein Übergang wahrscheinlich wird, durch eine grosse Zahl von Atomlagen und verschiedene Energieverteilungen im Innern der Molekel erreicht werden. Wir können nichts über die Wahrscheinlichkeit des Prozesses als Funktion der Differenz zwischen der totalen Energie der Molekel und $C_{\min}$ sagen. Der ganze Komplex aller Verhältnisse ist zu kompliziert, jede Molekel hat ihre Eigentümlichkeiten.

[1]) Streng gesagt, können sich zwei Kurven niemals überkreuzen. Die Rede ist hier von praktischer Überkreuzung, welche mit Änderung der Symmetrie der Schwingungen oder auch mit Gesamtspinänderung (N_2O, N_2O_5) verbunden ist.

Offensichtlich nimmt die Wahrscheinlichkeit der Ausnutzung des Schnittpunktes bei Zunahme der inneren Energie des Moleküls zu, doch kann sie in relativ einfachen Molekeln auch abnehmen.

Nimmt man an, dass die Zerfallswahrscheinlichkeit einer Molekel mit der Energie $> C_{\min}$ von derselben Grössenordnung ist wie die Zerfallswahrscheinlichkeit einer Molekel, welche eine Energie ungefähr gleich $C_{\min}$ erhalten hat, so kann die Grösse B der Gleichung (1) in einfacher Form geschrieben werden. In diesem Falle muss man die Geschwindigkeitskonstante K gleich dem Produkt aus der Zerfallswahrscheinlichkeit im Punkt mit der Energie E, $E \simeq C_{\min}$, in welchem die Zerfallswahrscheinlichkeit längs der sich in $C_{\min}$ schneidenden Kurven maximal ist[1]), und der Wahrscheinlichkeit eine Molekel mit der Energie $> E$ zu finden, setzen.

Bei unseren Voraussetzungen muss die Energie E mit der „theoretischen Aktivierungsenergie“ ε_0 im Sinne von Fowler und Rideal zusammenfallen[2]). Für K erhalten wir also[3])

$$K = D(W)_{W=E} \cdot \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{2}s)} \left[\frac{A + (\frac{1}{2}s - 1)kT}{kT}\right]^{1/2 s - 1} e^{-(1/2 s - 1)} \cdot e^{-\frac{A}{kT}} = B_1 \cdot B_2 \cdot e^{-\frac{A}{kT}},$$

wo s die Zahl der quadratischen Glieder im Ausdruck für die Energie der Molekel ist. Leider kann der aus dem Druck bestimmte Wert von s aus dem Druck, unter welchem die Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von dem Druck nicht mehr stattfindet, nur in seltenen Fällen in der Formel (3) ausgenutzt werden. Wir führen hier eine Tabelle für einige Fälle an, wo es möglich ist, dies zu tun.

Tabelle 1. Azoverbindungen.

Zersetzung von	A	ε	B	$\log_{10} B_1$	s	T
$(CH_3)_2N_2$	51·200	64·300	$1{\cdot}07 \cdot 10^{16}$	10·12	25	570° K
$(CH_3)(C_3H_7)N_2$.	47·480	65·150	$2{\cdot}08 \cdot 10^{15}$	8·88	33	570° K
$(C_3H_7)_2N_2$	40·900	62·000	$5{\cdot}6 \cdot 10^{13}$	7·20	41 (?)	540° K
$CH_3N_2NHCH_3$.	33·8	40·5	$4{\cdot}05 \cdot 10^{11}$	8·08	15 (?)	490° K

Die gewöhnlichen Berechnungsmethoden von s sind nicht zuverlässig. Vielleicht wäre es am leichtesten, s aus der relativ schwachen Abhängigkeit des B_2 von der Temperatur zu bestimmen.

[1]) D. h. im Punkte, wo $F(W) \cdot D(W)$ ein Maximum hat. [2]) R. H. Fowler und E. K. Rideal, Pr. Roy. Soc. **113**, 570. 1927. [3]) Siehe z. B. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, Kap. V.

Die Frage über die Zahl der „effektiven" quadratischen Glieder s bleibt für fast alle Reaktionen ungelöst. Doch kann man erwarten, Reaktionen sowohl mit sehr grossen, wie auch mit sehr kleinen Werten von B der ARRHENIUSschen Gleichung (1) zu finden. Dieser Umstand ist dadurch bedingt, dass für $D(W)$ bei $W \geqq \varepsilon_0$ als obere Grenze auf eine Schwingungsperiode Eins gesetzt werden muss.

§ 4. Die Übergangswahrscheinlichkeit unter dem Punkt C_n für die bestimmten Zuständen der Bestandteile der Molekel entsprechenden Kurven ist der Grösse $\exp\left(-\frac{4\pi}{h}\int p\,dq\right)$ proportional. Für einen bestimmten Wert der inneren Energie W der Molekel ist p $\sqrt{C_n - W}$ proportional, q ist der Grösse $C_n - W$ proportional und, grob genommen, umgekehrt proportional zu A (wenn man eine Gruppe analoger Reaktionen betrachtet, für welche die Molekelzentra beim Übergang aus der alten in die neue Gleichgewichtslage sich auf den gleichen Abstand verschieben). Folglich ist die Übergangswahrscheinlichkeit proportional

$$D(W) \sim \exp\left(-\alpha \frac{[C_n - W]^{3/2}}{A}\right), \tag{4}$$

was, wie wir schon oben betont haben[1]), bei $W \simeq C_n$ ein Maximum des Ausdrucks $F(W) \cdot D(W)$ ergibt. Die unteren Übergänge sind also unmittelbar in der Nähe des Schnittpunktes der Kurven lokalisiert[2]).

Durch diese unteren Übergänge ist eine exponentielle Abhängigkeit des B von A oder $A-Q$ bedingt, die durch einfache Summierung nach den wenigen, in Betracht gezogenen Niveaus und allen Schnittpunkten erhalten wird. [Die Schwellenbreite in irgendeinem Punkt ist, grob gesprochen, nicht nur mit der Höhe dieses Punktes über der mittleren Energie aller Molekeln, sondern auch mit der Höhe dieses Punktes über der neuen Gleichgewichtslage, d. h. mit $A-Q$ zu verbinden. Es sei bemerkt, dass die Neigung der Kurve nicht immer durch die Ordinate des Punktes A bestimmt wird, sondern augenscheinlich nur für eine Gruppe von analogen Molekeln. Es sei auch bemerkt, dass die angenommene Schätzungsmethode für $D(W)$ nicht

[1]) Siehe auch unseren ersten Artikel: Z. physikal. Ch. (B) **10**, 47. 1930.
[2]) Es scheint uns, dass man diese Tatsache auch bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit des Elementarprozesses bei der heterogenen Katalyse berücksichtigen muss. Übergänge aus den ersten Zuständen können fast immer nur eine sehr winzige Rolle spielen. Man kann das als eine Bedingung für die übliche Temperaturabhängigkeit des K betrachten.

streng bis unmittelbar unter den C_n liegenden Niveaus anwendbar ist; die Grösse $\int p\,dq$ für dieses Niveau ist fast immer nahe zu h'.]

Die Übergangswahrscheinlichkeit aus den Zuständen, die höher als der Schnittpunkt liegen, nimmt mit der Zeit, während derer die Molekel das Gebiet möglicher Übergänge durchläuft, ab. Angenähert gilt

$$D(W)_{W > C_n} \sim \frac{1}{(W - C_n)^2 + \delta} \cdot \tag{5}$$

Wir sehen also, dass die oberen und unteren Übergänge alle in der Nähe von Punkt C_n stattfinden, und dass, wie es scheint, eine exponentielle Abhängigkeit des B von A oder $A-Q$ für eine Gruppe analoger Reaktionen existieren muss.

Die Anwesenheit des Faktors B_2 in (3) ändert diese Abhängigkeit in den Fällen, wo es möglich ist, die Einwirkung von B_2 auszuwerten, nicht wesentlich (siehe Tabelle 1). Es sei jedoch bemerkt, dass gewöhnlich eine Verminderung von A mit einer Vergrösserung von Molekel verbunden ist, und folglich auch eine Abnahme der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Energieverteilung in der Molekel, die zum Übergang notwendig ist. (Wir glauben nicht, dass diese Verteilung einer Konzentrierung der ganzen Energie auf eine Bindung äquivalent ist.) Die Abnahme der Verteilungswahrscheinlichkeit mit der Komplizierung der Molekel ergibt eine starke Abnahme von B_1 in (1) mit der Verminderung des A. Diese beiden Effekte zu trennen, scheint zur Zeit unmöglich zu sein.

Wir haben versucht, die Übergangswahrscheinlichkeiten der Molekel in einen neuen Zustand mittels des Modells eines komplizierteren oszillierenden Rotators auszuwerten; dabei wurden die Schwingungs- und auch die Rotationsniveaus der Zerfallsprodukte berücksichtigt und auch ihre kinetische Energie. Doch führen wir diese Rechnungen wegen ihrer Schwerfälligkeit und auch weil das Modell das Verhalten einer komplizierten Molekel nur sehr schematisiert und vereinfacht wiedergeben kann, hier nicht an. Ausserdem ergibt diese Betrachtungsweise nichts über die Schnittpunkte der Potentialenergiekurven. Vielleicht kann über den Charakter dieser Punkte eine Analyse der infraroten Spektren Auskunft geben.

§ 5. Wir wollen jetzt die experimentellen Angaben, insbesondere die in diesem Jahre erschienenen Arbeiten betrachten und sie mit den Schlussfolgerungen unseres vorigen Artikels und den hier oben angeführten vergleichen. Die Grundfolgerung der vorigen Arbeit bestand darin, dass nur ein grosser Wert von $A-Q$ eine genügende Wahrscheinlichkeit für monomolekulare Prozesse ergibt. Innerhalb der

Grenzen analoger Reaktionen wird B der Gleichung (1) tatsächlich durch die Beziehung

$$\ln B \sim A - Q \tag{6}$$

mit genügender Genauigkeit bestimmt, doch spielt die energetische Charakteristik $A-Q$ keine so ausserordentliche Rolle, wie wir es ihr zuschrieben, und ihr Einfluss kann manchmal im experimentellen Material durch die Rolle, welche s spielt, verdeckt werden[1]).

Die Arbeit von Kirkbride und Norrish[2]), in welcher sie eine Übersicht aller früheren Ergebnisse sowie auch seine Untersuchungen über den photochemischen Zerfall von Aldehyden und Ketonen anführten, weist darauf hin, dass auch in diesem Falle, wie bei der Mehrzahl der gewöhnlichen monomolekularen Reaktionen, die Prozesse nach dem Kompensationsschema verlaufen. Es sei noch auf die Reaktionen mit grossem $A-Q$, die nicht in den Tabellen 1 und 2 unserer vorigen Arbeit enthalten sind, hingewiesen, es sind dies: der monomolekulare Zerfall der Kohlenwasserstoffe beim Kracken[3]), die Zersetzung von Äthylamin[4]) und einige neue Zerfallsreaktionen von einfachem Äther[5]). Aus den Reaktionen in Lösungen sei auf die Arbeit von Corran[6]) und auf eine Reihe von Arbeiten hingewiesen, die den mit Abgabe von CO verbundenen Zerfall von in konzentrierter Schwefelsäure gelösten organischen Säuren behandeln.

Ausserdem wurde die Liste der monomolekularen Reaktionen durch zwei neue endothermische Reaktionen mit kleinem $A-Q$ bereichert (der Prozess ist endothermisch, wenn man ihn als den Zerfall einer Molekel mit der Bildung von freien Atomen betrachtet); nämlich, den Zerfall des N_2O[7]) und des Nitrylchlorids[8]). Die beiden letzten Reaktionen zeichnen sich durch besondere Empfindlichkeit gegen

[1]) Die Übergangswahrscheinlichkeit von irgendeinem Niveau in einer gegebenen Entfernung von C_n ist mit der Breite der Potentialschwelle verbunden. Der Winkel zwischen den Tangenten im Schnittpunkt der Kurven wird durch die Höhe von A nur für Gruppen analoger Reaktionen bestimmt. Für irgendeine abgesonderte Reaktion kann er sehr klein sogar bei relativ kleinen Werten von $A-Q$ sein, auch können andere Bedingungen für Benutzung der C verändert sein. Augenscheinlich steht die Sache so bei N_2O_5 und noch zwei Reaktionen (siehe oben).
[2]) Kirkbride und Norrish, Trans. Faraday Soc. **34**, 404. 1931. [3]) R. N. Pease, J. Am. chem. Soc. **52**, 1158. 1930. F. O. Rice, J. Am. chem. Soc. **53**, 1959. 1931. [4]) H. A. Taylor, J. physical Chem. **34**, 2761. 1930. [5]) Glass und Hinshelwood, J. Am. chem. Soc. **51**, 1805. 1929. [6]) Corran, Trans. Faraday Soc. **23**. 506. 1927. [7]) N. Nagasako und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 414. 1930. [8]) Schumacher und Sprenger, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 115. 1931.

Druckveränderung aus; sogar bei Drucken, die den Atmosphärendruck erheblich überragen, wird $K = K_\infty$ bei weitem nicht erreicht.

Wie leicht zu zeigen ist, kann die Abhängigkeit der Geschwindigkeit beider Reaktionen von p gut genug durch Formeln vom Typus

$$\frac{1}{K} = c + \frac{b}{p}$$

ausgedrückt werden, was uns erlaubt, $K_\infty = \frac{1}{c}$ zu bestimmen, sowie auch den kritischen Druck, welcher von der Ordnung von Zehnern von Atmosphären sein muss.

Es sei noch bemerkt, dass die hohe Lage von p_{krit} für NO_2Cl schlecht mit dem kleinen Wert von $B \sim 2 \cdot 10^6$ und $A = 13{\cdot}4$, mittels K_∞ für 100° und 130° berechnet, übereinstimmt.

Der ausnahmsweise grosse Wert von p_{krit} und der grosse Unterschied zwischen den energetischen Charakteristiken der mono- und bimolekularen Reaktionen in diesen beiden Fällen führt ganz natürlich zu der Voraussetzung einer scheinbaren Monomolekularität der wesentlich bimolekularen Reaktionen.

Bei genügend grossem p, wenn der chemisch effektive Durchmesser dem mittleren Abstand der Molekeln gleich wird, können die chemischen Reaktionen monomolekular werden, unabhängig von der Ordnung derselben Reaktionen bei niedrigen und gewöhnlichen Drucken p; dabei muss das A dieser Prozesse, wenn man noch s berücksichtigt, die kritische Aktivierungsenergie der zusammengestossenen Molekeln charakterisieren und als eine der Hauptcharakteristiken bimolekularer Reaktionen dienen (diese Folgerung hoffen wir experimentell zu bestätigen).

Von diesem Standpunkt aus könnte man das experimentell beobachtete Bild des N_2O- und NO_2Cl-Zerfalls völlig bei effektiven Radien, die die gaskinetischen um 10- bis 50mal übertreffen, erklären.

Doch gegen solch eine Erklärung spricht die Wiederaufrechtstellung der grossen K-Werte durch die Reaktionsprodukte und insbesondere durch indifferente Gase.

Die exponentielle Beziehung zwischen A und B wurde durch eine Reihe neuer Reaktionen bestätigt, hauptsächlich für Reaktionen in Lösungen (Corran, Eyring und Daniels, Wiig usw.).

Von prinzipiellem Interesse ist aber, wie schon betont wurde, nicht die Beziehung zwischen ln B und A–Q, sondern diejenige zwischen B_1 und A–Q [siehe Gleichung (3)]. Doch sind die neuen experimentellen Angaben für eine Prüfung dieser letzten Beziehung nicht voll genug.

Es sei noch bemerkt, dass wegen der exponentiellen Beziehung zwischen B und A für jede Gruppe analoger Reaktionen ein T existieren muss, bei welchem die Umwandlungsgeschwindigkeiten aller in dieser Gruppe enthaltenen Reaktionen ungefähr gleich und bei höheren T in entgegengesetzter Reihenfolge in bezug zu dem K-Wert geordnet sind. Tatsächlich wird, falls

$$K_m = \alpha e^{\gamma A_m - \frac{A_m}{kT}} \quad \text{und} \quad K_n = \alpha e^{\gamma A_n - \frac{A_n}{kT}};$$

$K_m = K_n$ bei $T = \frac{1}{k\gamma}$. Diese Folgerung ist angenähert für die meiste Zahl der Gruppen von monomolekularen Reaktionen gültig.

Es ist interessant, zu bemerken, dass eine der unseren $\ln B \sim A-Q$ äquivalente Beziehung unlängst unabhängig von uns von GAPON[1]) in der Form $\ln B \sim A$ aus der Analyse der experimentellen Daten über Inversionstemperaturen gefunden hat. Es ist verständlich, dass wie unsere Beziehung (6), so auch diejenige von GAPON die existierende Gesetzmässigkeit halbqualitativer Art wiedergibt, da die Konstanten α und γ niemals einander streng gleich sind.

Es sei noch an dieser Stelle bemerkt, dass die Anwesenheit eines scharfen Maximums auf Fig. 1 eine mögliche Erklärung der Form der N–B-Kurve von POLANYI und WIGNER[2]) sowie auch des Vorherrschens von Reaktionen mit B von der Ordnung 10^{14} bietet.

§ 6. Zum Schluss möchten wir auf eine Reihe von Schwierigkeiten hinweisen, die mit der Erklärung des experimentellen Materials und dem Aufbau einer Theorie verbunden sind.

Als beinahe unbestreitbare Sätze über die monomolekularen Reaktionen darf man nur die zwei LINDEMANNschen Grundpostulate betrachten, nämlich die Summierung der Aktivierungswärme A nach einer grossen Zahl von Bindungen, und den relativ kleinen Prozentsatz der aktiven Molekeln, die im Gebiet der Konstante K chemisch umgesetzt werden. Doch sind die konkreten Formulierungen dieser Postulate bis jetzt noch sehr unbefriedigend.

Während zur Erklärung des ersten Postulats der absolute Gehalt von Molekeln mit $W > \varepsilon_0$ genügt, findet die von ihm geforderte lineare Beziehung zwischen $\frac{1}{K}$ und $\frac{1}{p}$ nur für relativ einfache Molekeln statt,

[1]) GAPON, J. Chim. Ukraine (russisch) **5**, 169. 1930. [2]) M. POLANYI und E. WIGNER, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 439. 1928.

trifft aber in den meisten Fällen nicht zu. Die Versuche, auf Grund klassischer Vorstellungen ein geeignetes formales Schema für das zweite Postulat zu finden, bleiben bis jetzt erfolglos. Während die Voraussetzung gleicher Umwandlungswahrscheinlichkeit bei verschiedenen $W > \varepsilon_0$ genügende Absolutgrössen für B gibt, muss das zweite Schema, welches eine Fluktuation im Innern der Molekel nach einer einzelnen Bindung im Grenzfall, bei optimalen Voraussetzungen mit den Folgerungen von Polanyi und Wigner über die Grösse B zusammenfallen, was, wie wir gesehen haben, mit dem Experiment nicht übereinstimmt. (Es gibt eine Reihe von Reaktionen mit viel grösseren und auch viel kleineren B, als es nach Polanyi und Wigner sein muss.)

Schwierigkeiten anderer Art sind mit s verbunden. Zur Bestimmung dieser Grösse, welche von grosser Bedeutung für alle Rechnungen ist, gibt es keine unmittelbaren, nicht mit Geschwindigkeitsmessungen verbundene Methoden. Darum muss man bei den Rechnungen, insbesondere nach den Schemata der zweiten Art, Kombinationen von σ und s suchen — σ = effektiver Aktivierungsradius —, welche optimale Übereinstimmung mit der empirischen Kurve liefern. Wegen der Unbestimmtheit von σ kann man viele Lösungen finden. Um σ gleich oder nahe dem gaskinetischen Radius zu setzen, gibt es keine genügend strenge Begründung; dies gilt auch für die Möglichkeit s aus der Wärmekapazität des Gases für dieselben T zu bestimmen. Letzteres ist augenscheinlich, da die Zahl der benutzten Freiheitsgrade bei der Aktivierung nicht dem mittleren Energiegehalt $\frac{1}{2} n k T$ einer grossen Molekel entspricht. Darum ist die Frage über die Erweiterung von zuverlässigem experimentellem Material in diesem Gebiet sehr aktuell. Dazu gehört z. B. die Untersuchung des Zerfalls neuer homologer Reihen in der Gasphase.

Es scheint uns, dass die angeführten Schwierigkeiten teilweise damit verbunden sind, dass die klassischen Vorstellungen nicht zur Beschreibung der realen Prozesse der Energieübertragung und Aktivierung grosser Moleküle ausreichen. Dass man die Lösung der Frage gerade in dieser Richtung suchen muss, ist daraus ersichtlich, dass die spezifischen Bedingungen der Einwirkung von chemisch indifferenten Gasen auf die Geschwindigkeitskonstante nicht in die gewöhnlichen statistischen Schemata hineinpassen. In den einfachsten Fällen gilt die Gleichung:

$$\frac{1}{K} = c + \frac{b}{p}$$

und mit Zusatzgasen:

$$\frac{1}{K} = c + \frac{b}{p + \varkappa_1 p_1 + \varkappa_2 p_2 + \ldots},$$

wo p_1, p_2 usw. die Partialdrucke der Zusatzgase sind, und $\varkappa$ gewisse spezifische Koeffizienten, welche die Eigenschaft der Zusatzgase, $\log K_\infty$ wieder aufrecht zu stellen, charakterisieren.

Die Konstante von Nagasako $\varkappa$ kann als gewisses Kriterium der Leichtigkeit der Energieübertragungen dienen. Im Falle von komplizierten Beziehungen zwischen K und p ist solch eine zahlenmässige Charakteristik bis jetzt nicht möglich.

In derselben Richtung liegt auch die Erklärung der für monomolekulare Reaktionen sehr verbreiteten Einwirkung der Reaktionsprodukte (hohe Werte von $\varkappa$, oft nahe zu Eins). Ohne diesen Effekt könnten wir überhaupt in der Regel keine gute Monomolekularität in einem mehr oder minder bedeutenden Reaktionsintervall beobachten, da bei Erniedrigung des Partialdruckes des nicht zersetzten Gases bis zum Wert p_{krit} eine Erniedrigung von K beobachtet werden muss. Die für monomolekulare Reaktionen gewöhnliche Konstanz von K für Anfangsdrucke p, die höher und auch niedriger als p_{krit} sind, ist nur wegen der Anwesenheit dieses Effekts möglich.

Der Aufbau einer Theorie des Zerfalls und Aktivierungsbedingungen, aus der man neue allgemeine Schlüsse ziehen könnte, ist nur nach der Lösung einfacher Grundfragen möglich. So gibt es z. B. bis jetzt noch keine einzige Theorie der Energieübertragung bei Zusammenstössen von Atomen, in welcher es nicht diese oder jene wichtigste Unstimmigkeit gäbe. Eine weitere Entwicklung der auf groben Schemata gegründeten Theorien hat aber keinen Sinn. Dieser Weg scheint uns erschöpft zu sein.

Zusammenfassung.

Es wird eine Analyse des Begriffs und des Sinnes der Aktivierungsenergie beim monomolekularen Zerfall oder der Umgruppierung erzeugt. Die Potentialschwelle wird durch einen Schnitt der Kurven ersetzt.

Die Konstante B der Arrheniusschen Gleichung $K = B \exp\left(-\frac{A}{kT}\right)$ wird mit der Anzahl der quadratischen Glieder im Ausdruck der Energie aktivierter Molekeln verbunden.

Es wird die Frage über die exponentielle Verbindung der Konstanten A und B der ARRHENIUSschen Gleichung und über die möglichen Ursachen dieser Verbindung untersucht.

Es wird die Verwertung der energetischen Charakteristik A–Q für die Grösse der Konstante B und der Wahrscheinlichkeit des monomolekularen Prozesses eingeführt.

Es werden neue experimentelle Arbeiten untersucht und auf die Schwierigkeiten des Aufbaues und die möglichen Wege der weiteren Entwicklung der Theorie hingewiesen.

Charkow, Ukrainisches Physikalisch-Technisches Institut.

Nachweis von H-Atomen in der Chlorknallgasreaktion.

Von

K. H. Geib und **P. Harteck.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 11. 11. 31.)

Es wird mit Hilfe der Reaktion $H_{2\,\mathrm{para}} + H = H_{2\,\mathrm{norm.}} + H$ nachgewiesen, dass in der Chlorknallgaskette H-Atome auftreten. Um diesen Effekt nachweisen zu können, musste das Chlor während des Belichtens durch eine Kapillare in den Wasserstoff eingeführt werden. Die gefundenen H-Atompartialdrucke lagen je nach den Versuchsbedingungen zwischen $0{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ mm bis $4{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ mm.

Mit dem Studium der photochemischen Chlorknallgasbildung haben sich eine grosse Anzahl von Autoren befasst. Nichtsdestoweniger kennt man diese Reaktion noch nicht bis in ihre letzten Einzelheiten. In dieser Arbeit kann auf eine Diskussion ihrer nicht einfachen Reaktionskinetik verzichtet werden, da deren genaue Kenntnis für uns in dem vorliegenden Zusammenhang nicht erforderlich ist. Es sollen hier lediglich Experimente mitgeteilt werden, welche das Auftreten von H-Atomen in der Chlorknallgasreaktion sicherstellen. Die Chlorknallgasreaktion ist eine Kettenreaktion, bei welcher pro absorbiertes Lichtquant etwa 10^5 Moleküle HCl gebildet werden[1]), falls Wasserstoff und Chlor zusammen einen Druck von etwa 1 Atm. besitzen und die Gase frei von Verunreinigungen (Sauerstoff) sind. Durch Licht, dessen Wellenlänge kürzer als 4785 Å ist, wird das Chlor in 2 Atome gespalten, von denen das eine eine Anregungsenergie von 2500 kcal besitzt, welche jedoch für die HCl-Bildung nicht von Belang zu sein scheint[2]). Das von Nernst vorgeschlagene Schema für den Ablauf der Reaktionskette lautet:

$$Cl_2 + h\nu = 2\,Cl,$$

$$Cl + H_2 = HCl + H + \sim 0 \text{ cal}, \qquad (1)$$

$$H + Cl_2 = HCl + H + 43000 \text{ cal}. \qquad (2)$$

---

[1]) Kornfeld und Müller, Z. physikal. Ch. **117**, 242. 1925. [2]) Versuche von Bogdandy und M. Polanyi haben gezeigt, dass auf chemischem Wege erzeugte Chloratome auch die Chlorknallgaskette in Gang bringen (Z. Elektrochem. **33**, 554. 1927). Vgl. W. Jost und H. Schweitzer, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 373, 1931.

usw. Die Kette findet ihr Ende, wenn das H- bzw. Cl-Atom durch eine anderweitige Reaktion verbraucht wird. Wir versuchten nun, die in der Kette auftretenden H-Atome nachzuweisen. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit haben wir eine Methode entwickelt, mittels der man geringe H-Atomkonzentrationen nachweisen kann[1]). Die Methode fusst auf der Tatsache, dass Parawasserstoff mit H-Atomen sich nach der Reaktion

$$H_{2\,\mathrm{para}} + H = H_{2\,\mathrm{norm.}} + H$$

umsetzt, wobei also Parawasserstoff zerstört wird. Die Parawasserstoffzerstörung lässt sich leicht an der veränderten Wärmeleitfähigkeit des Gases nachweisen[2]). Die Stossausbeute der Reaktion wird durch die Gleichung

$$\text{Stossausbeute} = \frac{1}{8} \cdot 10^{-\frac{7250}{4{\cdot}57\,T}}$$

wiedergegeben. Bei Zimmertemperatur ist demnach jeder 2000000ste Stoss erfolgreich. Die Kenntnis der Stossausbeute dieser Reaktion gestattet jedoch nicht, auf bequeme Weise aus einer gefundenen Parawasserstoffzersetzung den H-Atompartialdruck anzugeben, welcher während der Reaktion herrschte. Es ist viel handlicher, wenn man statt der Stossausbeute der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Parawasserstoffzersetzung in Abhängigkeit von der H-Atomkonzentration kennt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Parawasserstoffs ist seiner eigenen Konzentration und der der H-Atome proportional (vgl. loc. cit.). Unter Benutzung der erforderlichen gaskinetischen Daten[3]) beträgt für einen H-Atompartialdruck von 1 mm die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 8, wenn die Zeit in Sekunden gemessen ist, die Temperatur im Reaktionsraum 20° C beträgt und die Parawasserstoffkonzentration[4]) nach dem Reaktionsablauf in Bruchteilen der Konzentration, welche zu Beginn des Versuchs herrschte, angegeben ist. Die Gleichung für die Parawasserstoffzersetzung lautet nunmehr

---

[1]) K. H. GEIB und P. HARTECK, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 849. 1931. [2]) Da das Wärmeleitfähigkeitsmessgefäss in ein Bad mit flüssiger Luft getaucht ist, so stören Gase, welche bei der Temperatur der flüssigen Luft keinen merklichen Dampfdruck besitzen, wie HCl und Cl_2, nicht die Messung. [3]) Vgl. GEIB und HARTECK, loc. cit. und A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 419. 1930. [4]) Unter Parawasserstoffkonzentration ist immer der Überschuss des Parawasserstoffs über das thermische Gleichgewicht von 25% verstanden.

$$-\frac{d[H_{2\,para}]}{dt} = 8 \cdot X[H_{2\,para}]$$

oder integriert

$$\log \frac{[H_{2\,para\,(Beginn)}]}{[H_{2\,para\,(Ende)}]} = \frac{8 \cdot X \cdot t}{2{\cdot}3},$$

wobei X der zu bestimmende H-Atompartialdruck in Millimetern Hg ist. Aus der Gleichung ersieht man, dass der H-Atompartialdruck nicht geringer als 10^{-6} mm sein darf, damit er bei einer Versuchszeit von $^1/_4$ Stunde und einer Messgenauigkeit der Parawasserstoffkonzentration von 1% nachgewiesen werden kann[1]). Nach Bodenstein verläuft die Reaktion

$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

bei etwa jedem 100sten Stoss[2]). Wenn man daher Chlor mit Wasserstoffüberschuss belichtet, bis das Chlor vollständig verbraucht ist, so hat ein Wasserstoffmolekül etwa 2000 Zusammenstösse mit H-Atomen erfahren[3]). Dies bewirkt aber nur eine Para-H_2-Umwandlung von $1^0/_{00}$, die nicht nachgewiesen werden kann. Vor 2 Jahren, bevor der Effekt der Para-H_2-Umwandlung durch H-Atome bekannt war, hatten Bonhoeffer und der eine von uns diesen Versuch gemacht und es wurde, wie nun verständlich, keine Para-H_2-Umwandlung beobachtet. Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und Bedingungen angewendet, bei welchen die H_2-Moleküle viel mehr Zusammenstösse mit H-Atomen erfahren mussten. Zu diesem Zwecke wurde sehr sorgfältig gereinigtes Chlor durch eine feine Kapillare in die Mitte eines

---

[1]) Die Para-H_2-Konzentration lässt sich unschwer auf $1^0/_{00}$ angeben. Wenn aber bei chemischen Reaktionen Gase zugesetzt werden, von denen nicht feststeht, dass sie vollkommen luftfrei sind, wie in diesem Falle das Chlor, so erniedrigt dies die Messgenauigkeit und ausserdem ist zu berücksichtigen, dass bei den angewandten Versuchszeiten immerhin geringfügige Para-H_2-Zersetzungen an den Wänden eintreten können. [2]) M. Bodenstein, Trans. Farad. Soc. **123**, 413. 1931. [3]) Die Zahl 2000 erhält man durch folgende Überlegung. Wenn ein Cl_2-Molekül 100 Zusammenstösse mit H-Atomen erfahren hat, so ist bei einer Stossausbeute von $^1/_{100}$ seine Konzentration auf den e-ten Teil gefallen. Zu Beginn möge man 200 mm Cl_2 gehabt haben. Die Reaktion wird als beendet betrachtet, wenn die Cl_2-Konzentration in die Grössenordnung der bei der Reaktion auftretenden Atomkonzentrationen, also in die Gegend von 10^{-5} mm gelangt ist. Die letzten Cl_2-Reste hatten, wie leicht einzusehen,

$$\frac{1}{\text{Stossausbeute}} \cdot \ln \frac{[Cl_{2\,(Beginn)}]}{[Cl_{2\,(Ende)}]} = 100 \cdot \ln \frac{200}{10^{-5}} = 1700 \text{ Stösse}$$

mit H-Atomen erfahren. Etwa gleich gross ist die Zahl der Zusammenstösse zwischen den H_2-Molekülen und den H-Atomen.

Nr.	H_2-Druck mm	$\frac{d\,Cl_2}{dt}$ mm/(Min.)	Versuchsdauer in Min.	Lichtquelle	Temp. °C	Parawasserstoffumwandlung in Proz.	H-Atomkonzentration [1])
1	380	7·2	7	Kohlebogen	20	8·7	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
2	420	4·7	17	„	20	14·5	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$
3	420	4·3	30	„	20	28·7	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$
4	380	—	40	„	20	0·0	—
5	320	9·0	12	„	20	—	—
6	260	5·4	24	„	20	35	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
7	270	5·4	30	„	20	49·3	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
8	520	6·0	17	*Hg*-Lampe	20	6·5	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
9	260	6·0	17	„	20	16·8	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$
10	135	6·0	16	„	20	25·4	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$

2·5 Liter fassenden Kolbens geführt. Der Kolben war mit einigen 100 mm Para-H_2 gefüllt. Zur besseren Durchmischung war der Kolben mit Glasfedern an die Apparatur angeschlossen und wurde durch eine Schüttelvorrichtung geschüttelt, so dass die Zuführungskapillare des Chlors in heftige Bewegung geriet und pro Sekunde etwa 5mal durch den Kolben hin- und herpendelte. Während des Zuleitens von Chlor wurde der Kolben mit einem Kohlebogen bzw. mit einer Quecksilberlampe belichtet. Das Glas des Kolbens liess noch Licht von 3100 Å in merklicher Menge durch. Infolge des intensiven Belichtens musste das Chlor in unmittelbarer Nähe der Zuführungsstelle abreagiert haben, da sich kein Chlor im Kolben nachweisen liess. In der beigefügten Tabelle sind sämtliche angestellten Versuche mitgeteilt. Bei den Versuchen von Nr. 1 bis 7 wurde mit einem Kohlebogen, welcher mit 15 Amp. belastet war, belichtet, bei Nr. 8 bis 10 mit einer *Hg*-Lampe. Da die Lichtintensität des Kohlebogens bei den einzelnen Versuchen nicht genügend konstant war, so ergaben Versuche, welche unter sonst gleichen Bedingungen angestellt waren, nicht genau dieselben H-Atomkonzentrationen (Versuch Nr. 2 und 3). Der Kohlebogen besass im Gebiet der starken Chlorabsorption (von 3800 Å bis zur Durchlässigkeitsgrenze des Glases 3100 Å) eine grössere Intensität als die *Hg*-Lampe. Dementsprechend war beim Belichten mit dem Kohlebogen unter sonst gleichen Bedingungen die H-Atomkonzentration grösser (vgl. Nr. 6 und 9 bzw. 2 und 8). Man sieht ferner, dass die H-Atomkonzentration nicht empfindlich gegenüber der pro Zeiteinheit zugesetzten Chlormenge ist (vgl. Nr. 1 und 3). Hingegen

[1]) Die angegebenen H-Atomkonzentrationen stellen einen Mittelwert dar über die räumlich und vielleicht auch zeitlich verschiedenen H-Atomkonzentrationen während des Versuchs.

ist sie gegen den Gesamtdruck stark empfindlich (vgl. Nr. 2 und 7 bzw. 8, 9 und 10). Versuch Nr. 4 und 5 sind Leerversuche. Ohne Zugabe von Cl_2 wird Para-H_2 trotz einer Belichtungszeit von 40 Minuten nicht umgewandelt (Nr. 4) und normaler Wasserstoff erleidet bei Chlorzusatz und Belichten keine Änderung seiner Wärmeleitfähigkeit (Nr. 5). Dass die stationäre H-Atomkonzentration mit steigendem Druck mehr als diesem proportional abnimmt, hat eine doppelte Ursache. Erstens nimmt mit steigendem Druck die Kettenlänge zu. Dadurch wird das Chlor schneller verbraucht und das Licht kann nur wenige Cl-Atome bilden, die als H-Atome die Reaktionszone überleben. Zweitens ist die Rekombinationsgeschwindigkeit der H-Atome im Dreierstoss bei höheren Drucken grösser. Von der pro Zeiteinheit zugesetzten Chlormenge ist die H-Atomkonzentration ziemlich unabhängig, da bei Zusatz von grösseren Chlormengen die Kettenlänge etwa in demselben Masse steigt. Und schliesslich ist bei geringerer Belichtungsintensität die H-Atomkonzentration kleiner, da dann primär weniger Cl-Atome gebildet werden und sich entsprechend längere Reaktionsketten ausbilden können.

Die spezifischen Wärmen des festen Wasserstoffs bei Heliumtemperaturen[1]).

Von

K. Mendelssohn, M. Ruhemann und F. Simon.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 11. 31.)

Es wird ein Calorimeter zur Messung der spezifischen Wärme von kondensierten Gasen bei Heliumtemperaturen beschrieben. Die Molwärmen des festen Wasserstoffs wurden zwischen 2 und 11° abs. bestimmt.

Bereits vor 2 Jahren wurde an anderer Stelle[2]) über die anomalen spezifischen Wärmen des festen Wasserstoffs kurz berichtet und eine theoretische Deutung des Effekts gegeben. Es bestand ursprünglich die Absicht, die Messungen bis zu Temperaturen von 1° abs. herab auszudehnen. Infolge unserer Übersiedlung nach Breslau mussten wir jedoch dieses Vorhaben zunächst aufgeben. Deshalb soll jetzt die Veröffentlichung der bisherigen Messresultate nachgeholt werden. Für die theoretische Deutung verweisen wir besonders auf den Artikel von F. Simon[3]).

Die Messanordnung.

Die Messungen wurden mit einer nach dem Desorptionsverfahren arbeitenden Apparatur ausgeführt, die an anderer Stelle beschrieben wird[4]). Das zu unseren Messungen verwandte Nernstsche Vakuumcalorimeter war (Fig. 1) ein Kupfergefäss K von 35 cm³ Inhalt und 1 mm Wandstärke. Es hing an einem dünnen Konstantandrähtchen k im durch den Becher B umschlossenen inneren Vakuumraum der Apparatur. Im Inneren von K hing an einer Neusilberkapillare n das Thermometergefäss des Gasthermometers II, (T), das aus einem Kupferhohlzylinder von 2·83 cm³ Inhalt bestand. Die Neusilberkapillare führte in einigen Spiralwindungen durch den Vakuumraum, dann, um einen direkten Wärmefluss vom Aussenbad zum Calorimeter zu vermeiden, zunächst bei a an den Desorptionsraum M und schliesslich

[1]) Vorgetragen von F. Simon auf der Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 22. November 1929. Eine vorläufige Veröffentlichung erschien in Naturw. **18**, 34. 1930. [2]) F. Simon, K. Mendelssohn und M. Ruhemann, Naturw. **18**, 2, 34. 1930. [3]) Ergebn. d. exakten Naturw. **9**, 260 und 269. 1930. [4]) Erscheint gleichzeitig in der Z. Physik.

durch das Rohr r nach aussen. Der zu messende Wasserstoff wurde durch die dünnwandige, 0·5 mm weite Contrazitkapillare C in das Calorimeter kondensiert. Der zuströmende Wasserstoff nahm an der Wand von M die Temperatur des Desorptionsraumes an.

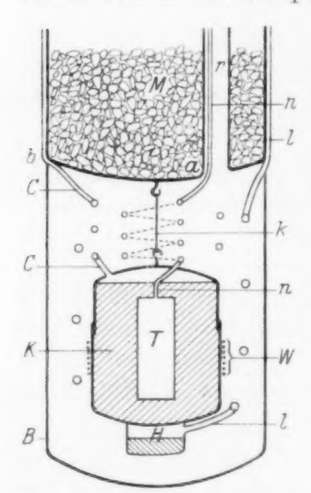


Fig. 1. Calorimeter für kondensierte Gase.

Auch C war, um den Wärmefluss zwischen dem Calorimeter und dem Desorptionsraum möglichst niedrig zu halten, in Spiralwindungen geführt, bevor sie den Becher B durch einen Einschnitt am Rand desselben bei b verliess. Unter dem Boden des Calorimeters K befand sich, fest mit demselben verlötet, ein zweites kleineres Gefäss H von etwa 2 cm³ Inhalt, welches zur Aufnahme des kondensierten Heliums bestimmt war. Das zur Kondensation kommende Helium strömte in der Leitung l an der Wand des Desorptionsraumes herab, wobei es dessen Temperatur annahm. l war dann wie C durch den Becher und im Vakuumraum in Spiralwindungen geführt, um schliesslich in H zu münden. Der Heizwiderstand W war aussen auf K aufgewickelt und hatte einen Widerstand von etwa 1500 Ω. Die Zuleitungen zu W waren isoliert durch r nach aussen geführt. Die in Fig. 1 angedeutete Anordnung wurde noch von einem zweiten Vakuummantel umgeben, der sich in einem mit flüssigem Wasserstoff gefüllten DEWAR-Gefäss befand. Diese Teile sind in der Zeichnung der besseren Übersicht halber nicht angegeben.

Ergebnisse.

Wir untersuchten zunächst ein 50%-Gemisch von Ortho- und Parawasserstoff, das wir nach BONHOEFFER und HARTECK[1]) herstellten. Zu diesem Zwecke liessen wir den zur Kondensation kommenden Wasserstoff langsam durch ein mit ausgeglühter Adsorptionskohle gefülltes Rohr, welches sich auf der Temperatur der flüssigen Luft befand, strömen. Dabei wurde das Gas auch zugleich von der ihm anhaftenden Feuchtigkeit und etwa vorhandener Stickstoffverunreinigung befreit. Die kondensierte Menge wurde zunächst beim Einfüllen durch den Druckabfall im Vorratsballon grob geschätzt. Die genaue Bestimmung

[1]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physikal. Ch. (B) 4, 113. 1929.

geschah nach dem Versuch. Dann strömte das Gas in vorher evakuierte Ballons, deren Volumen auf $1^0/_{00}$ sicher bekannt war. Diese Behälter waren zwei Eisenzylinder von etwa 50 Liter Inhalt, die sich in einem mit Wasser gefüllten Thermostatengefäss befanden. Der in ihnen herrschende Druck konnte auf Bruchteile eines Millimeters genau an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden.

Tabelle 1. Wasserstoff. Ortho-Paragemisch 1 : 1.

T	ΔT	E	C
Messreihe 1. Inhalt 0·705 Mole.			
6·11	—	0·0908	0·331
7·17	—	0·2580	0·384
7·50	0·816	0·2521	0·380
7·86	1·180	0·3896	0·430
8·65	1·088	0·3896	0·500
9·75	1·180	0·5145	0·612
10·55	1·225	0·6770	0·705
11·47	1·450	0·877	0·85
Messreihe 2. Inhalt 0·541 Mole.			
5·67	0·787	0·1483	0·342
7·18	1·26	0·2598	0·375
9·08	1·206	0·3450	0·521
5·96	0·945	0·2153	0·380
8·15	1·345	0·3020	0·450
9·72	1·206	0·3863	0·585
11·15	1·628	0·6970	0·781
Messreihe 3. Inhalt 0·476 Mole.			
5·77	0·836	0·1472	0·359
7·18	0·951	0·1874	0·389
8·38	0·997	0·2303	0·455
9·17	0·975	0·2645	0·527
5·91	0·780	0·1546	0·394
8·62	0·917	0·2415	0·517
9·99	1·181	0·3864	0·620
Messreihe 4. Inhalt 0·238 Mole.			
4·02	0·583	0·04875	0·342
5·42	0·708	0·06220	0·360
6·94	1·082	0·1011	0·375
4·65	0·75	0·07235	0·393
6·35	1·082	0·09650	0·360
7·94	0·916	0·09575	0·409
4·68	0·833	0·06850	0·336
6·19	0·833	0·06960	0·336
7·60	0·958	0·09445	0·390
8·94	0·33	0·1285	0·522
4·47	0·791	0·06940	0·351
6·22	1·107	0·0962	0·351
7·85	0·933	0·09655	0·406
5·34	1·458	0·1173	0·331
7·30	1·15	0·1069	0·375
Messreihe 5. Inhalt 0·375 Mole.			
2·74	0·27	0·0341	0·41
3·73	0·40	0·0483	0·386
4·81	0·635	0·0991	0·412
6·17	0·988	0·138	0·369

In den Tabellen sind in der ersten Spalte die abs. Temperaturen, in der zweiten die Temperaturerhöhung am Messpunkt, in der dritten die zugeführte Heizenergie in cal und in der vierten die Molwärmen in cal/° angegeben. Unsere Ergebnisse (Tabelle 1 und Fig. 2, *a*) zeigen, dass schon kurz unterhalb der älteren Messpunkte die Molwärme die DEBYE-Kurve $\Theta = 91$ stark überschreitet. Von etwa 5·5° abs. an abwärts ist sogar ein Steigen der Molwärmen mit fallender Temperatur vorhanden. Bei $2^1/_2$° abs. ist die spezifische Wärme bereits etwa 45 mal so hoch wie die DEBYE-Funktion, und noch immer im Steigen begriffen. Eine Extrapolation zum absoluten Nullpunkt ist also nicht möglich.

Um zu entscheiden, ob der beobachtete Verlauf von einer Aufspaltung der Orthoterme oder einem durch eventuell einsetzende Entmischung der beiden Modifikationen bedingten Effekt herrührt, wurde in Gemisch aus 75% Ortho- und 25% Parawasserstoff gemessen.

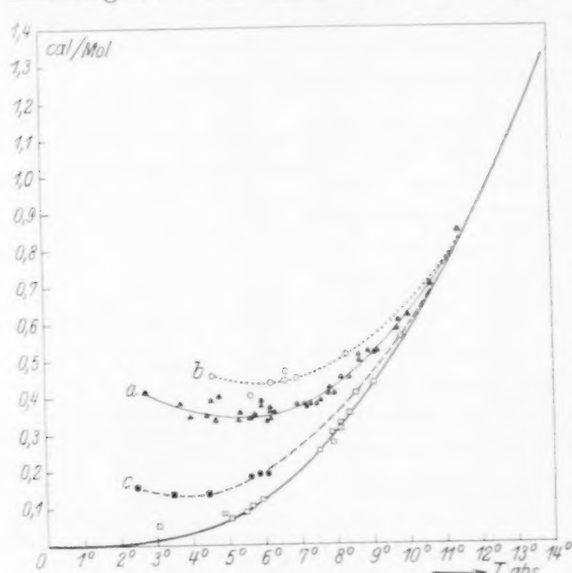


Fig. 2. Molwärmen des festen Wasserstoffs.

Im letzteren Falle müsste die Molwärme sich kleiner als die des 50%-Gemisches erweisen. Das Gemisch 3:1 entspricht dem Gleichgewicht bei Temperaturen oberhalb 200° abs. Vorsichtshalber wurde es vor Einfüllung in den Apparat sehr langsam über ein mit Palladiumasbest gefülltes Rohr, welches sich auf einer Temperatur von ungefähr 100° C befand, geleitet. Wie Tabelle 2 und Fig. 2, *b* zeigen, ergab die Messung eine Anomalie, die wesentlich grösser war als die des 50%-Gemisches.

Tabelle 2. Wasserstoff. Ortho-Paragemisch 3:1.

T	ΔT	E	C
Inhalt 0·505 Mole.			
4·57	0·453	0·0915	0·455
5·67	0·580	0·1217	0·404
6·60	0·608	0·1486	0·474
6·20	0·666	0·1518	0·439
6·61	0·797	0·1815	0·441
6·96	0·696	0·1760	0·447
8·31	1·030	0·2818	0·514

Die Herstellung des reinen Parawasserstoff geschah folgendermassen. Der Wasserstoff wird der Bombe entnommen und zunächst unter hohem Druck in einem, auf der Temperatur der flüssigen Luft befindlichen Kohlerohr gereinigt und in 50%-Gemisch übergeführt.

Dann strömt er durch ein Ventil (von hier ab sind die Leitungen aus Glas) in eine in flüssige Luft tauchende Vorkühlspirale und von dort in ein mit entgaster Aktivkohle „G 1000" gefülltes Gefäss, das in einem DEWAR-Gefäss mit flüssigem Wasserstoff hängt. Die Kohle nahm den Wasserstoff begierig auf, und es wurde nun solange adsorbiert, bis sich ein Sättigungsdruck von etwa 0·8 bis 0·9 Atm. eingestellt hatte. Dann wurde das Ventil geschlossen und der zum Calorimeter führende Hahn geöffnet, um das Gas in den Apparat zu kondensieren. Bei den ersten Versuchen hatten wir nicht die Vorsichtsmassregel gebraucht, die von Parawasserstoff durchströmten Leitungen aus Glas zu machen, sondern Metalleitungen verwendet. Die Folge war, dass wir zunächst, wie die Messreihe 1 zeigt, keinen reinen Parawasserstoff erhielten, sondern ein Gemisch, welches noch etwas Orthowasserstoff enthielt (Fig. 2, *c*).

Die Messungen an Parawasserstoff geben (Tabelle 3) bis herab zu 5° ein strenges Befolgen der DEBYE-Funktion mit $\Theta = 91$. Die bei

Tabelle 3. Wasserstoff. Para.

$T°$	$\Delta T°$	E	C_v in cal.
Messreihe 1 (noch mit etwa 20% Orthowasserstoff verunreinigt). Inhalt 0·449 Mole.			
2·51	0·435	0·0305	0·154
3·51	0·631	0·0381	0·132
4·55	0·769	0·0457	0·130
5·64	0·718	0·0605	0·185
5·89	1·09	0·0896	0·180
6·04	1·082	0·0910	0·183
Messreihe 2. Inhalt 0·213 Mole.			
7·53	0·533	0·0374	0·252
7·93	0·789	0·0601	0·272
8·39	0·705	0·0606	0·352
8·07	0·621	0·0496	0·328
8·08	0·352	0·0279	0·312
7·98	0·422	0·0347	0·302
8·57	0·513	0·0549	0·405
9·09	0·559	0·0640	0·435
9·51	0·736	0·0974	0·511
9·87	0·843	0·1207	0·557
Messreihe 3. Inhalt 0·227 Mole.			
3·04	1·145	0·01480	0·0521
4·98	0·872	0·01979	0·0869
5·68	0·955	0·02602	0·1025
5·11	0·970	0·01474	0·0730
5·48	0·955	0·02458	0·0929
5·95	1·049	0·03419	0·128

tieferen Temperaturen auftretende Abweichung nach höheren Werten hängt nicht mit dem Wasserstoff zusammen, sondern rührt von einem anomalen Verhalten des Kupfers her. Wir haben nämlich die Leerkapazität des Calorimeters, die im Verhältnis zur Gesamtkapazität sehr wenig ausmachte, auf Grund von Messungen der spezifischen des Kupfers bis zu 5° abs. gemäss einer DEBYE-Funktion $\Theta = 315$ in Rechnung gesetzt. Später am Kupfer angestellte Messungen haben jedoch ergeben, dass unterhalb 4·55° abs. ein anomales Verhalten des Kupfers vorliegt. Doch konnte wegen der Unbestimmtheit des auftretenden Effekts keine diesem entsprechende Korrektion angebracht werden[1]. Dieser Mangel ist jedoch nur bei den tiefsten Messpunkten des Parawasserstoffs fühlbar, da bei allen anderen Werten infolge der grössenordnungsmässigen Überlegenheit der Wasserstoffkapazität der etwa auftretende Fehler weit innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen liegt. Eine weitere Korrektion musste für das im Thermometerraum befindliche Helium angebracht werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Calorimeter zur Messung der spezifischen Wärmen kondensierter Gase bei sehr tiefen, nach dem Desorptionsverfahren erzeugten, Temperaturen beschrieben.

2. Die Molwärmen von festen Ortho-Parawasserstoffgemischen verschiedener Konzentration sowie die des reinen Parawasserstoffs wurden im Temperaturgebiet zwischen 2 und 11° abs. gemessen.

Die theoretische Deutung der Ergebnisse wurde bereits an anderer Stelle gegeben.

Die Arbeit wurde in der Zeit vom August 1929 bis zum Januar 1930 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Wir erhielten für diese Messungen aus dem Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Berlin-Charlottenburg 80 Liter flüssigen Wasserstoff, wofür wir an dieser Stelle seinem Direktor, Herrn Oberregierungsrat Dr. MEISSNER, unseren besten Dank sagen.

[1] Auf diese Messungen wird demnächst näher eingegangen werden.

Das Spektrum und der photochemische Zerfall des Chlormonoxyds.

Von

W. Finkelnburg, H.-J. Schumacher und **G. Stieger.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 11. 31.)

A. 1. Problemstellung. 2. Es wird das Absorptionsspektrum des Cl_2O mit einem 3-Prismenapparat aufgenommen. 3. Es wird der Absorptionskoeffizient über das ganze Absorptionsgebiet quantitativ bestimmt. 4. Es wird eine Deutung für das auftretende wellige Kontinuum gegeben. — B. 1. Es wird der photochemische Zerfall des Cl_2O in den drei Quecksilberlinien 436, 365 und 313 $\mu\mu$ untersucht. 2. Es wird die Quantenausbeute und der Temperaturkoeffizient der Reaktion bestimmt. 3. Es wird der Reaktionsmechanismus und seine Beziehungen zum Spektrum eingehend diskutiert. 4. Zusammenfassung.

A. Das Absorptionsspektrum des Chlormonoxyds.

1. Einleitung.

Goodeve und Wallace[1]) haben kürzlich das Absorptionsspektrum des Chlormonoxyds, das Bodenstein und Kistiakowsky[2]) als kontinuierlich festgestellt hatten, im Bereich 6200 bis 2300 Å untersucht und den Verlauf des Extinktionskoeffizienten gemessen. Sie fanden dabei Absorptionsmaxima bei 5800 Å, bei 4300 Å und ein breites zwischen 3000 und 2500 Å, und ordneten die Maxima den verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten des Cl_2O-Moleküls zu. Auf diese Deutung kommen wir später noch zurück.

Es erschien uns im Zusammenhang mit den photochemischen Messungen, über die hier gleichzeitig berichtet wird, eine nochmalige Untersuchung des Cl_2O-Spektrums aus verschiedenen Gründen wünschenswert. Erstens sollte der von Goodeve und Wallace nicht mehr erfasste langwellige Teil des Spektrums $\lambda > 6200$ Å mit aufgenommen werden, um dort etwa noch vorhandene Struktur zu finden und die langwellige Grenze des Spektrums festzulegen.

Zweitens sollte der genaue Verlauf des Extinktionskoeffizienten photographisch unter Verwendung kontinuierlicher Lichtquellen an Stelle des von Goodeve und Wallace benutzten Fe-Funkens unter-

[1]) M. C. F. Goodeve und J. I. Wallace, Trans. Farad. Soc. **26**, 254. 1930.
[2]) Bodenstein und G. Kistiakowsky, Z. physikal. Ch. **116**, 371. 1925.

sucht und auch in den Gebieten möglichst genau festgelegt werden, in denen GOODEVE und WALLACE nur wenige Messpunkte angeben.

Drittens aber erschien eine nochmalige Durchmessung des Spektrums notwendig, weil GOODEVE und WALLACE in ihrer Arbeit merkwürdigerweise nichts über die Berücksichtigung der stets auftretenden Chlordioxydbandenabsorption mitgeteilt haben, obwohl bei ihnen, da sie stationär gearbeitet haben, die Störung durch ClO_2 sehr stark gewesen sein muss. Hinzu kommt, dass die Überlagerung eines Absorptionskontinuums durch Banden bei Verwendung einer diskontinuierlichen Lichtquelle (*Fe*-Funken) oft nur schwer festzustellen ist.

Das bei der Cl_2O-Zersetzung im Licht sich bildende Chlordioxyd absorbiert schon in geringen Mengen ganz ausserordentlich stark, wie ein Kontrollversuch zeigte. Bei Untersuchung des nahen Ultravioletts wurde ein 10 cm langes Quarzrohr mit 98%igem Cl_2O (+ 2% Cl_2) gefüllt, vor den Spalt eines kleinen STEINHEIL-Quarzspektrographen gestellt und dann zur Aufnahme des Absorptionsspektrums 1 Sekunde dem Licht einer Wolframpunktlampe ausgesetzt. Bei der Entwicklung zeigte die Platte ausser der Chlormonoxydabsorption äusserst intensiv die Chlordioxydbanden. Nur bei völliger Eliminierung der ClO_2-Absorption sind also richtige Werte für die Absorption des Chlormonoxyds zu erwarten.

2. Experimentelles.

Um möglichst sauber zu arbeiten und nicht zu sehr durch Chlordioxyd gestört zu werden, wurde mit strömendem Gas gearbeitet[1]), und zwar war die Strömungsrichtung entgegengesetzt der Richtung des durchfallenden Lichtes, so dass das entstehende ClO_2 auf dem schnellsten möglichen Wege entfernt wurde. Der Sauberkeit halber wurden ferner an Stelle von Hähnen stets BODENSTEINsche Glasventile benutzt.

Die Apparatur zeigt Fig. 1. Der die Strömung bewirkende Stickstoff wurde durch H_2SO_4 getrocknet, perlte dann in kleinen Bläschen durch die Cl_2O-Falle, die zur Erzielung des richtigen Dampfdruckes in einem Temperaturbad stand, durchströmte das Absorptionsrohr und wurde abgepumpt, nachdem das ClO_2 und Cl_2O ausgefroren worden war. Der Druck wurde aus der Temperatur des Cl_2O-Bades mittels der Dampfdruckkurve bestimmt. Es wurden Gefässe mit planen End-

[1]) Über die Darstellung, Reinigung und Konzentration des Cl_2O siehe weiter unten.

flächen benutzt, und zwar für das sichtbare und ultrarote Gebiet ein 2 m langes Glasrohr, für das Ultraviolette ein 10 cm langes Quarzrohr. Als Lichtquelle diente für das langwellige Gebiet und bis herab zu 3300 Å eine mit 6·5 Amp. belastete Wolframpunktlampe, für das kurzwelligere Ultraviolett eine BAY-STEINERsche Wasserstofflampe. Gearbeitet wurde mit dem grossen STEINHEILschen Dreiprismen-Glas-

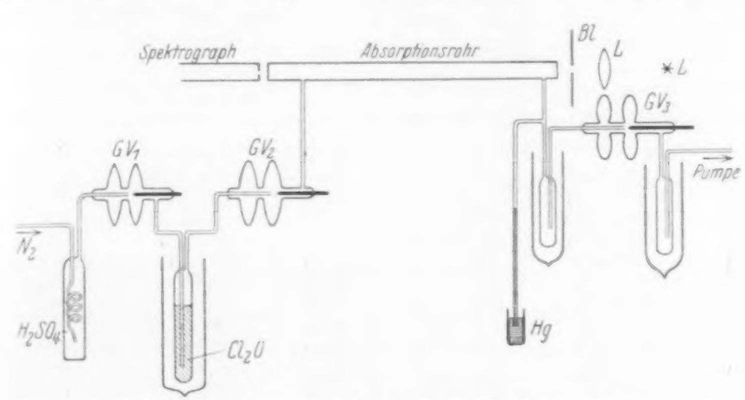


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Cl_2O-Absorption.

spektrographen und einem kleinen STEINHEILschen Quarzspektrographen. Das Gebiet $\lambda = 6000$ bis 8000 Å wurde mit Agfa „Infrarot 810 $\mu\mu$", das Sichtbare und Ultraviolett mit der panchromatischen „Phototechnischen Platte B" und Extrarapid von Agfa aufgenommen.

3. Messung des Extinktionskoeffizienten.

Von jedem Spektralbereich wurde eine ganze Anzahl Platten bei verschiedenen Drucken und Expositionszeiten aufgenommen und der Intensitätsverlauf mit dem Registrierphotometer bestimmt. Aus den Registrierkurven liess sich die Chlordioxydbandenabsorption leicht eliminieren, da der Verlauf der reinen Chlormonoxydabsorption aus dem zwischen den ClO_2-Banden liegenden Teilen der Kurve leicht festzustellen war. Zum Vergleich wurde auf jeder Platte mit gleicher Belichtungszeit das Spektrum der Lampe allein aufgenommen, ferner zur Wellenlängenbestimmung einige *Hg*- und *Ne*-Linien.

Es wurde nun auf jeder Photometerplatte für zahlreiche Wellenlängen die Differenz der Schwärzungen (Ordinaten der Kurve) der Vergleichsaufnahme a und der Absorptionsaufnahmen b gemessen und das Verhältnis $\frac{a-b}{a}$, also der Prozentsatz des absorbierten Lichtes,

berechnet. Durch Benutzung nur der zwischen 20 und 80 % liegenden Werte von $\frac{a-b}{a}$ und durch Vergleich der Werte von Platten verschiedener Drucke gelang es leicht, nur den geraden Teil der Schwär-

Tabelle 1. Extinktionskoeffizienten des Cl_2O.

λ	*a* Finkelnburg, Schumacher und Stieger	*a* Goodeve und Wallace	λ	*a* Finkelnburg, Schumacher und Stieger	*a* Goodeve und Wallace
6700	0	—	4000	0·00025	0·00016
6500	0·0000010	—	3800	0·000045	0·00013
6300	0·0000050	—	3700	0·000032	0·00020
6000	0·0000040	(0·0000020)	3600	0·000080	0·00031
5800	0·0000070	(0·0000052)	3400	0·00056	0·0008
5600	0·000022	(0·000022)	3200	0·0040	0·0027
5400	0·000035	(0·000023)	3000	0·010	0·007
5200	0·000035	(0·000025)	2800	0·016	0·010
5000	0·000032	(0·000030)	2600	0·020	0·010
4800	0·000040	(0·000066)	2500	0·020	0·012
4600	0·000063	(0·00012)	2400	0·012	0·0081
4400	0·00013	0·00018	2300	0·0032	0·0026
4200	0·00025	0·00023	2200	0·0016	—
4100	0·00032	0·00020			

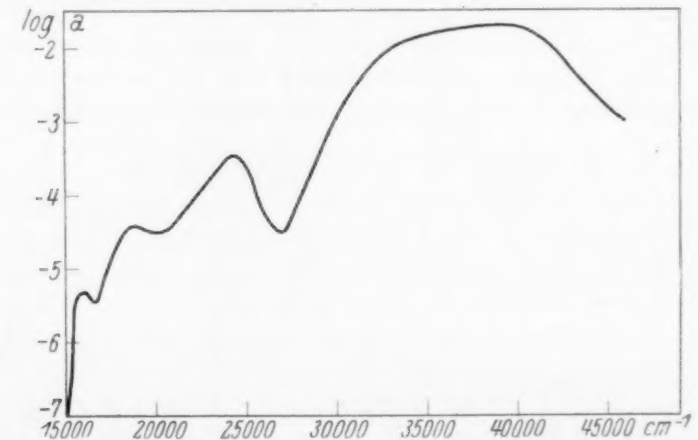


Fig. 2. Die Abhängigkeit des log des Extinktionskoeffizienten des Cl_2O von der Wellenzahl.

zungskurve der Platte auszunutzen und so reproduzierbare Werte zu erhalten. Die Werte aller Platten wurden dann in Extinktionskoeffizienten umgerechnet, d. h. auf 1 mm Druck und 1 cm Absorptionsweg bezogen. Die Werte des Extinktionskoeffizienten für die verschiedenen

Wellenlängen bringt Tabelle 1. Im langwelligen Bereich $\lambda > 6700$ Å wurde keine Absorption mehr gefunden. In Fig. 2 ist der Verlauf des Extinktionskoeffizienten dargestellt; als Abszisse sind die Wellenzahlen $\nu = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1}, als Ordinate der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten aufgetragen. Wie der Vergleich mit den Extinktionskoeffizienten von GOODEVE und WALLACE in Spalte 3 der Tabelle 1 zeigt, stimmen die Werte im ganzen gut überein, GOODEVE und WALLACE scheinen also, ohne es in ihrer Arbeit anzugeben, die anfangs erwähnten Fehlerquellen doch eliminiert zu haben. Der mittlere Fehler unserer Extinktionskoeffizienten ist, wie der Vergleich der Werte verschiedener Platten ergab, etwa ± 10%, nur vereinzelt dürften grössere Abweichungen vorkommen.

4. Die Deutung des Spektrums.

Das Auftreten des rein kontinuierlichen Spektrums zeigt das Vorliegen primärer Dissoziation im ganzen Absorptionsgebiet an.

Bei den zweiatomigen Molekülen sind analoge Fälle wohlbekannt, ihre Deutung auf Grund der Potentialkurvendarstellung zeigt Fig. 3, in der in üblicher Weise die potentielle Energie der Kerne aufeinander als Ordinate, der Kernabstand als Abszisse aufgetragen ist. Nach dem FRANCK-CONDONschen Prinzip erfolgen nun bei Lichtabsorption Übergänge vom Grundzustand (Potentialkurve I) zur Potentialkurve II des angeregten Zustands senkrecht, d. h. ohne wesentliche Änderung des Kernabstands. Es kommen dabei nur die eingezeichneten Übergänge vom untersten, und schwach die vom ersten Schwingungsniveau des Grundzustands in Frage, weil nur diese bei Zimmertemperatur angeregt sind.

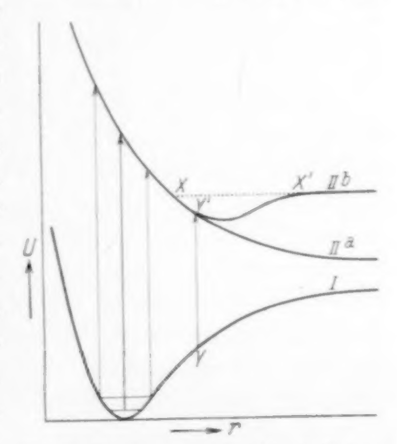


Fig. 3. Deutung des kontinuierlichen Absorptionsspektrums.

Bei den Molekülen, deren Absorptionsspektren kontinuierlich sind, bestehen nun zwei Möglichkeiten. Entweder hat das Molekül im angeregten Zustand überhaupt keine Möglichkeit stabiler Bindung, die Potentialkurve des angeregten Zustands ist dann eine Abstossungs-

kurve wie IIa und wir können nur ein kontinuierliches Spektrum erhalten. Oder aber die Kurve II, zu der die Übergänge stattfinden, besitzt eine stabile Bindung anzeigendes Minimum, dieses ist aber so weit nach langen Kernabständen zu versetzt (IIb), dass die Übergänge zu dem oberhalb der Dissoziationsgrenze XX' liegenden Teil der Kurve IIb erfolgen, also auch ein kontinuierliches Spektrum ergeben.

Eine Entscheidung, ob die obere Potentialkurve die Form IIa oder IIb besitzt, ist möglich durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Absorption. Da nämlich bei Erhitzung des absorbierenden Gases auch die höheren Schwingungszustände des Elektronengrundzustands angeregt werden, müssen dann auch Übergänge wie YY' auftreten. Bei Vorliegen der Kurve IIa muss dieser langwellige Teil des Spektrums immer noch rein kontinuierlich bleiben, bei Vorliegen der Kurve IIb dagegen Bandenstruktur aufweisen, da der Punkt Y' unterhalb der Dissoziationsgrenze XX' liegt.

Beim dreiatomigen Cl_2O liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter, da wegen der verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten die einfache Potentialkurvendarstellung nicht mehr anwendbar ist. Zu der entsprechenden Darstellung kämen wir auf folgende Weise. Wir nehmen an, die Schwingungen des dreiatomigen Moleküls erfolgten in einer Ebene, die wir zur x–y-Ebene eines dreiachsigen Koordinatensystems machen (bei Knickschwingungen wird die Lage noch schwieriger). Halten wir jetzt zwei von den drei Kernen fest, lassen, da wir die genauen Bahnen der in der x–y-Ebene schwingenden Kerne ja nicht kennen, den dritten Kern jeden Punkt der x–y-Ebene durchwandern und tragen zu diesem als z-Achse die potentielle Energie des Systems auf, so erhalten wir statt der Potentialkurve eine gekrümmte Potentialfläche. Halten wir aber nur einen Kern im Koordinatenursprung fest und lassen, wie es der Wirklichkeit entspricht, die beiden anderen sich bewegen, so erhalten wir für jeden Elektronenzustand schon ein System unendlich vieler Potentialflächen. Jede Anschaulichkeit geht also verloren.

Immerhin können wir in Übertragung der obigen Überlegungen aus unserem Spektrum entnehmen, dass bei Lichtabsorption die Übergänge vom Grundzustand des normalen Cl_2O in das kontinuierliche Energiegebiet des angeregten Cl_2O erfolgen und so zu primärer Dissoziation Anlass geben. Ob das Chlormonoxyd im angeregten Zustand völlig instabil ist (Analogie zu Kurve IIa, Fig. 3) oder nur

sehr locker gebunden ist (IIb, Fig. 3), kann nicht entschieden werden, da die Temperaturabhängigkeit der Absorption des Cl_2O wegen des schnellen Zerfalls bei höheren Temperaturen nicht untersucht werden kann.

Zu deuten bleibt nun noch die Tatsache, dass das Spektrum keinen einheitlichen Charakter zeigt, sondern aus einer Anzahl deutlich ausgeprägter Intensitätsmaxima und -minima besteht. Da der Extinktionskoeffizient sich über das Spektrum weg sehr stark ändert (beim 2500-Å-Maximum 4000mal grösser als bei dem 6300-Å-Maximum), musste zur Darstellung des gesamten Verlaufs in Fig. 2 die nivellierende logarithmische Darstellung verwandt werden. Trägt man statt dessen aber für einzelne Spektralgebiete den Extinktionskoeffizienten selbst gegen die Wellenlänge auf, so überzeugt man sich von der Steilheit und scharfen Definiertheit der Maxima und Minima.

Der relative Abstand der beiden ersten aufeinanderfolgenden Maxima beträgt 2800 und 5500 cm^{-1}, der des letzten breiten Maximums vom vorhergehenden über 10000 cm^{-1}. Bei der Grösse dieser gegenseitigen Abstände kommen zu ihrer Deutung nur Elektronenterme in Frage. Das gilt auch für die erste Differenz von 2800 cm^{-1}, da Schwingungen dieser Grösse nur bei Wasserstoffverbindungen, d. h. bei Beteiligung des leichten H-Atoms, vorkommen, niemals aber im Cl_2O-Molekül möglich sind. Wir entnehmen also aus der Struktur des Spektrums, dass bei Lichtabsorption Übergänge vom Grundzustand des Cl_2O zu vier verschiedenen angeregten Cl_2O-Termen stattfinden, deren Potentialflächen bei den dem Grundzustand entsprechenden Kernabständen um 16000, 18800, 24300 und rund 39000 cm^{-1} über dem Grundterm des Moleküls liegen.

Die Angabe von Goodeve und Wallace über die Deutung der einzelnen Maxima, d. h. über die Zuordnung bestimmter Dissoziationsprodukte zu diesen, war von Anfang an sehr hypothetisch und hat inzwischen durch Änderung wesentlicher benutzter Werte auch ihre Voraussetzung verloren.

Immerhin können wir jetzt über das erste von Goodeve und Wallace nicht gefundene Maximum eine Aussage machen. Es liegt bei 16000 cm^{-1}, entspricht also einer Energie von 45·5 kcal/Mol. Wir können aber nun die zu der einfachsten möglichen Dissoziation

$$Cl_2O \rightarrow ClO + Cl$$

nötige Energie ausrechnen unter Verwendung der folgenden bekannten

Werte: Bildungswärme des $Cl_2O = -23$ kcal, Dissoziationsenergie $O_2 = 118$ kcal, $Cl_2 = 57$ kcal und $ClO = 50$ kcal[1]).

Wir haben so:

$$\begin{array}{rl} Cl_2O - 23 \text{ kcal} &= Cl_2 + {}^1/_2 O_2 \\ Cl_2 + 57 \text{ ,,} &= Cl + Cl \\ {}^1/_2 O_2 + 59 \text{ ,,} &= O \\ \hline Cl_2O + 93 \text{ kcal} &= Cl + Cl + O \\ ClO + 50 \text{ ,,} &= Cl + O \\ \hline Cl_2O + 43 \text{ kcal} &= ClO + Cl \end{array}$$

Zur Dissoziation des Cl_2O in $ClO + Cl$ sind also 43 ± 5 kcal notwendig, während wir für das erste Maximum 45·5 kcal finden. Da das Kontinuum natürlich auf der kurzwelligen Seite der Dissoziationsgrenze liegt, seine Energie also etwas grösser als die Dissoziationsenergie sein muss, spricht für die Zuordnung des Prozesses

$$Cl_2O \rightarrow ClO + Cl$$

zu dem ersten Maximum eine sehr grosse Wahrscheinlichkeit. Dabei ist nicht zu entscheiden, ob das Cl-Atom angeregt ist oder nicht, da seine Anregungsenergie nur 2·5 kcal beträgt. Da die optische Dissoziation aber meist ein angeregtes Dissoziationsprodukt ergibt, ist Cl' wahrscheinlicher.

Der geringe Unterschied zwischen der Dissoziationsenergie und der des ersten Maximums bedeutet, dass bei der Kernabstandskonfiguration des Grundzustands die Potentialfläche des dissoziierenden Zustands schon annähernd horizontal verläuft. Dafür spricht auch die Steilheit des Maximums. Aus diesem Grunde kommt für die Deutung des ersten Maximums auch nicht der Prozess

$$Cl_2O \rightarrow Cl_2 + O$$

in Frage, der 36 kcal erfordert, weil bei der Steilheit des Maximums die Differenz zwischen seiner Energie und der Dissoziationsenergie keine 10 kcal betragen kann.

Wir können nämlich allgemein aus der Breite der Maxima einen Schluss auf die relative Neigung der Potentialflächen bei der be-

[1]) Siehe W. Finkelnburg und H.-J. Schumacher, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 704. 1931. Der dort für die ClO-Bindung angegebene Wert von 46 ± 5 kcal ändert sich infolge einer uns von J. J. Wallace freundlichst privat mitgeteilten Neubestimmung der Bildungswärme des ClO_2 in 50 ± 5 kcal, was mit unserem, aus der ClO_2-Prädissoziation bestimmten Wert noch besser übereinstimmt.

treffenden Kernabstandskonfiguration ziehen. Machen wir uns das wieder an dem einfachen Potentialkurvenbild (das wir etwa als Schnitt durch das eigentliche Flächenschema auffassen können) klar (siehe Fig. 4). Unser Spektrum entsteht durch Übergänge vom Grundzustand zu den engeregten Termen innerhalb des schraffierten Bereichs. Da die Ordinate ja die Energie in Wellenzahlen angibt, ergibt unser erstes Intensitätsmaximum, das von etwa 15800 bis 16500 cm^{-1} reicht, in Fig. 4 das Kurvenstück A_1B_1. In gleicher Weise erhält man für die anderen Intensitätsmaxima die Kurvenstücke A_2B_2, A_3B_3 und A_4B_4, kann sich also wenigstens ein qualitatives Bild von der relativen Neigung der Potentialflächen machen.

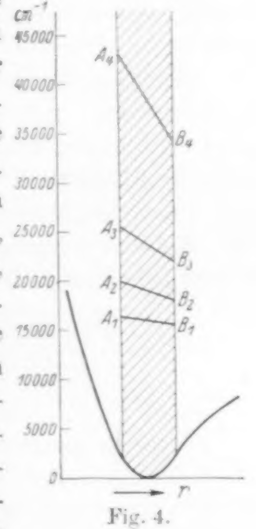


Fig. 4.

In jedem Falle liegt die Dissoziationsgrenze des betreffenden Terms tiefer als der Punkt B. Falls wir es nicht mit reiner Abstossung zu tun haben, müssen die Potentialminima sehr flach sein, das angeregte Cl_2O kann also, wenn überhaupt, nur eine sehr kleine Dissoziationsenergie besitzen.

Die verschiedene Neigung der Kurvenstücke zeigt aber, dass wir uns in den verschiedenen Zuständen verschieden hoch über der Dissoziationsgrenze befinden, dass wir also für die breiteren Maxima auch nicht annähernd die Übereinstimmung zwischen berechneter Dissoziationsenergie und Energie des Maximums erwarten dürfen wie beim ersten Maximum. Ein Versuch der Deutung des zweiten und dritten Maximums erscheint daher aussichtslos, zumal wir nichts über die höheren Anregungszustände des Cl oder ClO wissen.

Für das letzte höchste Maximum dagegen liegt die Deutung nahe. Die vorher für den Prozess

$$Cl_2O \rightarrow Cl + Cl + O$$

ausgerechnete Dissoziationsenergie von 93 kcal liegt gerade um den nach obigem zu erwartenden Betrag von 10 bis 20 kcal unter der Energie des letzten Maximums, und auch die Tatsache, dass bei diesem Maximum die Absorption ihren Höchstwert erreicht, stimmt mit dieser Zuordnung gut überein. Vom Standpunkt der Theorie der mehratomigen Moleküle ist es nämlich sehr erfreulich, dass bei Lichtabsorption ein Zerfall in drei Atome mit wesentlich grösserer Ausbeute stattfindet, als die Abtrennung nur eines Atoms.

B. Der photochemische Zerfall des Chlormonoxyds.

1. Einleitung.

Der Zerfall des Chlormonoxyds im Licht ist in der Gasphase und in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht worden. Mit dem Zerfall des gasförmigen Chlormonoxyds befassen sich Arbeiten von Bowen[1]) und Bodenstein und Kistiakowsky[2]), während die Zersetzung in Lösung von Bowen[3]) und, besonders gründlich und exakt, von Dickinson und Jeffreys[4]) untersucht wurde. Alle diese Untersuchungen waren mit blauem Licht λ zwischen 4000 und 4600 Å ausgeführt.

Die wesentlichsten Resultate der Arbeit von Bodenstein und Kistiakowsky sind, dass das Chlormonoxyd unabhängig von Fremdgasen mit einer Geschwindigkeit zerfällt, die proportional dem absorbierten Licht ist. Es ist gleichgültig, ob das Chlor oder das Cl_2O absorbiert. Die Quantenausbeute beträgt 2 Mol/E. Von Schumacher und Wagner[5]) war auf Grund dieser Angaben der folgende Zerfallsmechanismus angegeben worden:

$$\begin{array}{c|c} Cl_2O + E = ClO + Cl & Cl_2 + E = Cl + Cl \\ Cl + Cl_2O = Cl_2 + ClO & 2\{Cl + Cl_2O = Cl_2 + ClO\} \\ ClO + ClO = Cl_2 + O_2 & ClO + ClO = Cl_2 + O_2 \end{array}$$

Dieser Mechanismus nimmt keine Seitenreaktionen an. Es wurde nämlich entsprechend der glatten Quantenausbeute angenommen, dass das von Bodenstein und Kistiakowsky während der Reaktion im Gasgemisch festgestellte Chlordioxyd nur von untergeordneter Bedeutung für den eigentlichen Chlormonoxydzerfall sei. Es war weiter behauptet worden, dass die von Bowen[6]) für den Zerfall in Lösung angegebene Ausbeute von 1 Mol/$h\nu$ in reinem Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls die Quantenausbeute 2 betragen müsse. Von Dickinson und Jeffreys[7]) war nun tatsächlich gefunden worden, dass zu Beginn der Reaktion, d. h. solange noch keine bzw. wenig Zerfalls- oder deren Reaktionsprodukte gebildet waren, pro absorbiertes Quant mindestens 1·82 Moleküle Cl_2O zerfielen. Es war aber ferner mit absoluter Sicher-

[1]) E. J. Bowen, J. chem. Soc. London **123**, 2328. 1923. [2]) M. Bodenstein und G. Kistiakowsky, Z. physikal. Ch. **116**, 371. 1925. [3]) E. J. Bowen, J. chem. Soc. London **123**, 1199. 1923. [4]) R. G. Dickinson und C. E. P. Jeffreys, J. Am. chem. Soc. **52**, 4288. 1930. [5]) H.-J. Schumacher und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 199. 1929. [6]) Bowen, loc. cit. [7]) Dickinson und Jeffreys, loc. cit.

heit festgestellt worden, dass sich während der Reaktion in beträchtlicher Menge Chlordioxyd bildete. Das ClO_2 absorbiert selbst sehr stark. Die Quantenausbeute für Cl_2O sank jedoch, auch berechnet auf die Eigenabsorption im Fortlauf der Reaktion, ein wenig unter den anfänglichen Wert von 1·82 Mol/$h\nu$. Die gebildete ClO_2-Menge stieg jedoch nicht proportional mit der Menge des zerfallenen Chlormonoxyds, sondern näherte sich einem Grenzwert. Die Konzentration des ClO_2 war von der Grössenordnung einiger Prozente des anwesenden Cl_2O. Dies alles zeigt an, dass wir es, abgesehen von den ersten Stadien der Reaktion, keineswegs mehr mit einer einfachen Reaktion zu tun haben, sondern dass sicherlich eine Anzahl von Seitenreaktionen stattfinden.

Es schien uns nun von Interesse nachzuprüfen, ob für die Gasreaktion bei blauem und ultraviolettem Licht tatsächlich der angegebene einfache Mechanismus herrscht, oder ob nicht analog dem Falle in Lösung erheblich kompliziertere Reaktionen statthaben. Vor allem aber wollten wir die Versuche in verschiedenen Wellenlängengebieten durchführen, um aus der Quantenausbeute eventuell Schlüsse auf den primären Zerfallsprozess des Chlormonoxyds ziehen zu können.

2. Die Apparatur.

Als Reaktionsgefäss diente ein Quarzzylinder von 75 mm Länge und aufgeschmolzenen planen Stirnwänden von 58 mm Durchmesser. Eine Quarzkapillare mit T-Stück führte zu einem empfindlichen BODENSTEINschen Quarzmanometer und einem Glasventil[1]). Von hier aus führte ein System von Leitungen zu den Vorratsgefässen von Chlor und Chlormonoxyd, zu den verschiedenen Absorbern und zu den Pumpen. Es soll betont werden, dass in der ganzen Apparatur an Stelle von Hähnen, sobald diese mit den Reaktionsgasen in Berührung kamen, stets Glasventile verwendet wurden. Die Glasventile haben sich auch hier wieder bestens bewährt. Da der Zerfall des Chlormonoxyds unter Druckänderung vor sich geht, so wurde der Fortgang der Reaktion manometrisch verfolgt.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, die in end-on-Stellung brannte (etwa 150 Volt und 2·8 Amp.). Das Licht wurde durch einen Quarzkondensor und eine Quarzlinse parallel

[1]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. (B) 7, 387. 1930.

und homogen gemacht, passierte die Filter, dann eine Blende und gelangte schliesslich in das Reaktionsgefäss.

Die Energie wurde mit einer MOLLschen Flächenthermosäule gemessen, die dicht hinter dem Reaktionsgefäss stand. Als Galvanometer diente ein solches von Hartmann & Braun. Die Ablesungen wurden mit einem Fernrohr gemacht. Geeicht wurde mit einer von dem Bureau of Standards in Washington D. C. gelieferten Kohlenfadenlampe. Das Reaktionsgefäss und auch die in einem Kasten eingebaute Thermosäule befanden sich in einem Wasserthermostaten, dessen Stirnseite ein Fenster aus Bergkristall besass.

3. Die Filter.

Es wurde mit den Quecksilberlinien 436, 365 und 313 $\mu\mu$ gearbeitet, für die Linie 2537 Å konnten keine geeigneten Filter gefunden werden. Es wurden folgende Filter benutzt:

Für 436 $\mu\mu$: 5 mm Bleiglasplatte + 3 cm Schicht von 5 g $NiCl_2$ in 200 cm^3 H_2O + 1 mm Platte BG_4 + 1 mm Platte vF 17436 (Schott u. Gen., Jena).

Für 365 $\mu\mu$: Eine 1 mm dicke Platte UG_2 und eine 1 mm Platte GG_1 und Wasser von 1 cm Schichtdicke.

Für 313 $\mu\mu$: Eine 1 mm dicke Platte von Uviolglas und eine 1 mm Platte UG_2 und eine 1 cm Schicht von Kaliumchromatlösung ($^1/_{2000}$ mol.).

4. Die Darstellung der Gase.

Das Chlormonoxyd wurde in ähnlicher Weise wie es bei BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY[1]) beschrieben ist, durch Überleiten eines Gemisches von trockener Luft und trockenem Chlor über besonders zubereitetes Quecksilberoxyd hergestellt. Es wurde in Äther-Kohlensäure ausgefroren und konnte durch fraktionierte Destillation bei tiefer Temperatur vom mitausgefrorenen Chlor befreit und beliebig rein dargestellt werden. Es wurde stets mit flüssiger Luft gekühlt aufbewahrt.

Das als Zusatzgas verwendete Chlor war einer Bombe entnommen und durch mehrfache Destillation bei tiefer Temperatur gereinigt worden. Es wurde mit einer Kältemischung gekühlt aufbewahrt.

---

[1]) BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY, loc. cit.

5. Der Dampfdruck und die Verdampfungswärme von reinem Chlormonoxyd.

Da die bisherigen Angaben über den Dampfdruck des Cl_2O erheblich auseinandergehen[1]) und wir zu unseren Untersuchungen reinstes Chlormonoxyd zur Verfügung hatten, so sollte die Dampfdruckkurve neu aufgenommen werden. Die Drucke wurden mittels eines empfindlichen Quarzmanometers gemessen. Es wurde zwischen 2·2° C, dem Siedepunkt des Chlormonoxyds und —78·8° C gemessen. Der Gang der Messungen soll nicht näher beschrieben werden, da die

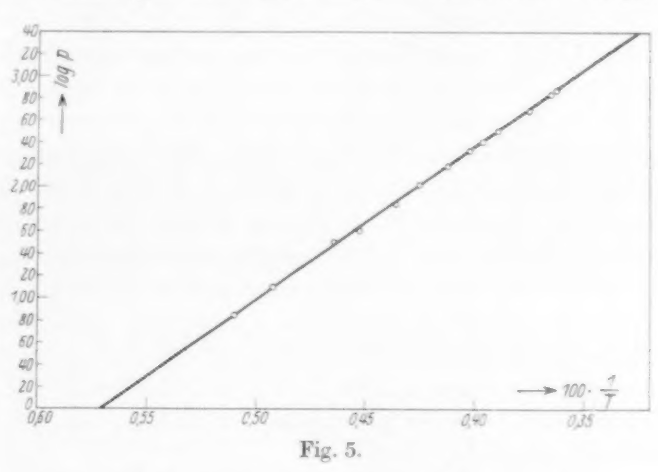


Fig. 5.

Einzelwerte recht gut mit den kürzlich von GOODEVE[2]) angegebenen übereinstimmen. Die Fig. 5 gibt die Dampfdrucke, log p gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen, wieder. Aus der Neigung der Kurve ergibt sich für die mittlere Verdampfungswärme ein Wert $Q_m = 6300 \pm 200$ cal, was mit den von GOODEVE angegebenen 6200 cal gut übereinstimmt.

6. Die Versuche.

Der Reaktionsverlauf und die Quantenausbeute bei den Wellenlängen 436, 365 und 313 $\mu\mu$.

Bei der ersten Serie von Versuchen war die Versuchsanordnung etwas anders als oben angegeben. Es wurde nämlich nur ein Quarzkondensor, keine zweite Linse, verwendet. Dies hatte zur Folge, dass

[1]) Siehe GMELIN-KRAUT, 8. Aufl., Nr. 6, S. 231 ff. 1927. [2]) C. F. GOODEVE, J. chem. Soc. London **1930**, 2733.

das Licht weniger homogen und nicht ganz parallel war. Die Bestimmung der Quantenausbeute ist infolgedessen für diese Versuche nicht so genau wie bei den späteren.

Es wurde zunächst mit der Wellenlänge 365 $\mu\mu$ gearbeitet. Der Enddruck bei den Versuchen, d. h. vollständiger Zerfall des Chlormonoxyds, wurde entweder durch Belichten mit ungefiltertem Quecksilberlicht oder durch Erhitzen auf etwa 200° erhalten. In den folgenden Tabellen ist die Bezeichnung ohne weiteres klar. Die Zeit ist in Minuten, die Drucke sind in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur angegeben.

Aus dem Verlauf dieser Versuche sieht man folgendes: Bei Verwendung von reinem Chlormonoxyd (Vers. 2 u. 6) steigt die Geschwindigkeit zunächst an, um dann einen konstanten Wert anzunehmen und diesen bis nahe zum Ende der Reaktion zu behalten. Bei Zusatz von grösseren Mengen Chlor ist die Geschwindigkeit gleich vom Beginn der Reaktion an konstant. Da nun das Cl_2O in diesem Gebiet relativ schwach absorbiert (siehe Teil I), das Chlor dagegen stark (100 mm Cl_2 absorbieren bei dieser Schichtdicke bereits praktisch vollständig), so lassen sich die Resultate in folgender Weise deuten. Die Geschwindigkeit des Chlormonoxydzerfalls ist für die Wellenlänge 365 $\mu\mu$ unabhängig vom Chlor und Chlormonoxyddruck. Sie ist allein proportional dem absorbierten Licht, wobei es gleichgültig ist, ob dies vom Chlor oder Chlormonoxyd absorbiert wird.

Versuch 2. $\lambda = 365\,\mu\mu$. $T = 10{\cdot}0$° C.
Hg-Lampe: 3·15 Amp., 150 Volt.
160·6 mm Cl_2O. 3·5 mm Cl_2.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	164·1	—
3	166·6	0·83
7	172·7	1·52
10	178·7	2·00
13	185·4	2·22
16	192·1	2·22
19	199·4	2·43
23	209·2	2·45
28	221·2	2·40
33	232·7	2·30
37	241·9	2·30
∞	244·4	—

Versuch 4. $\lambda = 365\,\mu\mu$. $T = 9{\cdot}8$° C.
Hg-Lampe: 3·0 Amp., 152 Volt.
149·4 mm Cl_2O. 99·7 mm Cl_2.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	261·1	—
3	266·9	1·93
6	273·0	2·03
9	279·0	2·00
12	285·2	2·06
15	291·6	2·13
20	302·2	2·12
25	312·4	2·04
30	322·1	1·94
35	332·1	2·00
37	333·7	0·80
∞	335·8	—

Versuch 5. $\lambda = 365\,\mu\mu$. $T = 9{\cdot}7°$ C.
Hg-Lampe: 3·0 Amp., 1·52 Volt.
157·8 mm Cl_2O. 400·5 mm Cl_2.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	558·3	—
2	562·4	2·05
5	568·9	2·16
11	581·4	2·08
16	592·0	2·12
21	602·1	2·02
25	612·9	2·16
31	623·1	2·04
35	631·0	2·00
37	633·1	1·05
39½	634·7	0·64
42½	636·1	0·47
48	636·5	0·07
∞	637·2	—

Versuch 6. $\lambda = 365\,\mu\mu$. $T = 10{\cdot}0°$ C.
Hg-Lampe: 3·0 Amp., 150 Volt.
463·6 mm Cl_2O. 4 mm Cl_2.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	467·6	—
½	468·2	1·20
2½	470·9	1·35
4½	474·8	1·95
9½	485·0	2·04
12½	491·1	2·03
12 dunkel	491·1	0
17½	507·7	2·12
22½	512·0	2·06
27½	523·0	2·20
35	539·6	2·20
45	563·1	2·35
55	584·6	2·15
65	605·3	2·07
75	625·8	2·05
86	648·6	2·07
96	667·1	1·85
106	685·9	1·88
∞	699·4	—

Wie Versuch 6 zeigt, gibt es auch nach Belichtung keine thermische Reaktion bei dieser Temperatur.

Bei den jetzt folgenden Versuchen wurde die Energie gemessen, und zwar für eine bestimmte, während des Versuchs konstant gehaltene Lampenstellung an fünf verschiedenen Stellen des aus dem Reaktionsgefäss austretenden Lichtkegels. Für die Berechnung der Quantenausbeute wurde dann später mit einem Mittelwert gerechnet. Bei diesen Rechnungen wurden die Lichtreflektionen an den Wänden natürlich ebenfalls berücksichtigt. In den Tabellen bedeutet A den Ausschlag am Galvanometer in Zentimetern bei leerem Gefäss, L_f bedeutet nicht vom Reaktionsgemisch absorbierbares Licht (zum grössten Teil ultrarot), D ist das durchgelassene Licht. Die Ausschläge sind alle auf den gleichen Vorschaltwiderstand am Galvanometer (2000 Ω) umgerechnet. R.G. bedeutet die relative Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. Reaktionsgeschwindigkeit/Anzahl Skalenteile des absorbierten Lichtes. R.G. ist, falls man es für die verschiedenen Wellenlängen umrechnet, ein angenähertes Mass für die Quantenausbeute (es besteht Proportionalität zwischen beiden Grössen; in R.G. sind allerdings die Reflektionen an den Wänden noch nicht berücksichtigt). Es wurden Versuche mit den Wellenlängen 365, 313 und 436 $\mu\mu$ gemacht.

Versuch 7.

$\lambda = 365\ \mu\mu$. $T = 8{\cdot}6°$ C. *Hg*-Lampe: 2·75 Amp., 155 Volt.
135·8 mm Cl_2O. 9·9 mm Cl_2. $A = 46{\cdot}15$. $L_f \sim 4{\cdot}4$.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	D	R.G. · 10^2
0	148·7	—	19·5	—
$1^1/_2$	150·4	1·10	16·0	3·9
$2^1/_2$	151·5	1·10	13·8	3·5
$5^1/_2$	155·2	1·23	9·0	3·5
8	158·4	1·28	7·5	3·4
11	162·4	1·33	6·0	3·9
16	169·6	1·44	5·6	3·5
21	176·8	1·44	4·7	3·5
26	183·5	1·34	4·4	3·2
31	190·5	1·40	4·2	3·4
36	197·4	1·38	4·3	3·3
41	204·7	1·46	4·3	3·5
47	212·9	1·37	5·0	3·3
49	214·4	0·75	5·3	(1·8)
$52^1/_2$	215·9	0·45	5·5	(1·1)
58	216·0	0·02	5·3	(0·05)
∞	216·6	—	5·3	—

Mittel: 3·4

Versuch 8.

$\lambda = 365$ mm. $T = 8{\cdot}2°$ C. *Hg*-Lampe: 2·75 Amp., 155 Volt.
135·6 mm Cl_2O. 13·6 mm Cl_2. $A = 43{\cdot}75$. $L_f \sim 4{\cdot}3$.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	D	R.G. · 10^2
0	149·2	—	16·10	—
1	150·2	1·0	14·70	3·4
2	151·3	1·1	13·15	3·7
5	155·0	1·23	9·0	3·7
10	161·2	1·24	6·0	3·4
15	168·0	1·36	5·0	3·6
20	174·6	1·32	4·4	3·4
25	181·7	1·42	4·2	3·6
30	188·4	1·34	4·2	3·4
35	195·1	1·34	4·2	3·4
40	202·0	1·38	4·1	3·5
45	209·0	1·40	4·1	3·5
48	212·8	1·27	4·4	3·2
50	215·0	1·10	4·9	(2·8)
52	215·2	0·10	4·7	(0·26)
∞	216·7	—	—	—

Mittel: 3·5

Versuch 10. $\lambda = 313\ \mu\mu$. $T = 8{\cdot}0^{\circ}$ C. Hg-Lampe: 2·81 Amp., 151 Volt. 407·6 mm Cl_2O. 19·6 mm Cl_2. A 8·6. $L_f \sim 4{\cdot}85$.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	D	R.G. · 10^2
0	427·2	—	5·0	—
9	428·6	0·155	4·9	4·3
34	431·4	0·120	4·8	3·2
74	436·1	0·118	4·8	3·1
170	446·8	0·112	4·8	3·0
230	453	0·103	4·8	2·7
350	466·7	0·114	5·0	3·2
540	486·9	0·106	5·0	3·0
1170	554·1	0·107	5·1	3·0
∞	655·9	—	—	—

Mittel: 3·03

Versuch 12. $\lambda = 313\ \mu\mu$. $T = 8{\cdot}0^{\circ}$ C. Hg-Lampe: 2·8 Amp., 150 Volt. 58·2 mm Cl_2O. 304·7 mm Cl_2. $A = 7{\cdot}95$. $L_f \sim 4{\cdot}80$.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	D	R.G. · 10^2
0	362·9	—	—	—
30	365·6	0·090	4·8	2·9
106	372·9	0·096	4·7	3·0
203	282·3	0·097	4·8	3·1
285	391·1	0·107	4·8	3·4
304	391·4	0·015	4·8	—
∞	392·0	—	—	—

Mittel: 3·1

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für alle drei Wellenlängen 313, 365 und 436 $\mu\mu$ lediglich proportional dem absorbierten Licht ist. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Chlor oder Chlormonoxyd der absorbierende Teil ist. Für die Wellenlänge 436 $\mu\mu$ war dies bereits von Bodenstein und Kistiakowsky gefunden worden. Speziell für die Versuche mit $\lambda = 436\ \mu\mu$ ist zu sagen, dass mit fortschreitender Reaktion zunächst die Lichtabsorption steigt (Versuch 15), obwohl sich eigentlich sofort ein Abfallen bemerkbar machen sollte, da der Absorptionskoeffizient des zerfallenden Cl_2O grösser ist, als der des gebildeten Cl_2. Das Ansteigen der Absorption deutet also auf die Bildung eines stärker als Chlormonoxyd absorbierenden Stoffes. Ganz am Ende der Reaktion sinkt die Lichtabsorption sprunghaft um etwa $^1/_2$ bis 1 cm ab.

Versuch 15. $\lambda = 436\ \mu\mu$. $T = 7{\cdot}3^\circ$ C. Hg-Lampe: 2·7 Amp., 155 Volt.
398·6 mm Cl_2O. 13·4 mm Cl_2. $A = 8{\cdot}90$.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	D	R.G. · 10^2
0	412	—	2·75	—
15	414·6	0·173	2·6	(2·8)
62½	426·8	0·257	2·3	3·9
123½	441·9	0·248	2·1	3·7
189	459·2	0·264	2·0	3·8
254	476·6	0·267	2·0	3·9
316	493·8	0·278	2·0	4·0
372	509·5	0·28	2·0	4·0
449	529·5	0·26	2·2	3·9
12 Std. dunkel, keine Druckänderung.				Mittel: 3·9
492	540·5	0·256	2·25	3·85
576	561·7	0·252	2·35	3·85
631	574·0	0·223	2·75	3·60
693½	586·4	0·198	3·3	3·55
744	514·0	0·151	4·05	3·1
∞	611·3	—	5·30	—
				Mittel: 3·78

Versuch 18. $\lambda = 436\ \mu\mu$. $T = 7{\cdot}3^\circ$ C. Hg-Lampe: 2·9 Amp., 150 Volt.
73·8 mm Cl_2O. 605·3 mm Cl_2. $A = 10{\cdot}63$.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	D	R.G. · 10^2
0	75·8	Cl_2O	8·77	—
0	679·1	Cl_2	—	—
17	683·0	0·230	3·75	3·3
37	688·4	0·270	3·5	3·8
57	692·9	0·225	3·3	3·1
77	697·8	0·245	3·3	3·4
100	703·1	0·230	3·2	3·2
125	710·0	0·276	3·4	3·8
152	713·7	0·140	3·9	(2·1)
∞	716·0	—	4·3	—
				Mittel: 3·4

Es ist ferner zu bemerken, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Reaktion absinkt, und zwar beginnt dies im allgemeinen bei Drucken von etwa 10 mm Cl_2O oder etwas darunter. Wir werden später bei der Diskussion der Ergebnisse noch hierauf zu sprechen kommen.

Als Mittelwerte für die Reaktionsgeschwindigkeit ergaben sich aus sämtlichen in dieser Serie ausgeführten Versuchen für die Wellenlängen

313, 365 und 436 $\mu\mu$ die Zahlen 3·15, 3·45 und 3·70. Rechnet man auf gleiche Energien um und berücksichtigt die für die einzelnen Wellenlängen etwas verschiedenen Verluste durch Reflektion an der hinteren Gefässwand, so erhält man für die Wellenlängen 313, 365 und 436 $\mu\mu$ Werte, die sich wie 1·04 : 1 : 0·93 verhalten. Da diese Zahlen ein direktes Mass für die Quantenausbeuten sind, erhält man als Resultat, dass in allen drei Wellenlängengebieten die Quantenausbeuten innerhalb von 10% übereinstimmen. Als Absolutwerte für die Ausbeuten erhält man:

$$Q_{E\,313} = 3{\cdot}5\ \mathrm{Mol}/h\nu;\quad Q_{E\,365} = 3{\cdot}4\ \mathrm{Mol}/h\nu;\quad Q_{E\,436} = 3{\cdot}2\ \mathrm{Mol}/h\nu.$$

Da diese Angaben mit denen von BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY nicht übereinstimmen, wurden die Versuche unter etwas anderen Bedingungen wiederholt, es wurde besonderer Wert darauf gelegt, die Fehler zu beseitigen, die eventuell durch die Inhomogenität des Lichtes bzw. durch das Mitteln über verschiedene Werte verursacht wurden. Es wurde deshalb mit Quarzkondensor und einer zweiten Linse gearbeitet. Die Lichtintensität hinter dem Reaktionsgefäss schwankte nunmehr um weniger als 10% an den verschiedenen Stellen. Es wurden zahlreiche Versuche ausgeführt bei allen drei Wellenlängen, und zwar mit und ohne Chlorzusatz. Der Versuchsverlauf war der gleiche wie oben angegeben, als mittlere relative Reaktionsgeschwindigkeit für die einzelnen Wellenlängen ergab sich: 6·40 (436 $\mu\mu$), 5·85 (365 $\mu\mu$), 4·95 (313 $\mu\mu$). (Da die Lichtverhältnisse andere sind, sind diese relativen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht direkt mit denen aus der ersten Versuchsreihe zu vergleichen.) Die Quantenausbeuten für die Wellenlängen 436, 365 und 313 $\mu\mu$ verhalten sich wie 0·93 : 1 : 0·99. Als Absolutwerte erhält man:

$$Q_{E\,436} = 3{\cdot}6\ \mathrm{Mol}/h\nu;\quad Q_{E\,365} = 3{\cdot}85\ \mathrm{Mol}/h\nu;\quad Q_{E\,313} = 3{\cdot}8\ \mathrm{Mol}/h\nu.$$

Es wurde noch eine dritte Reihe von Versuchen mit $\lambda = 313$ und 365 $\mu\mu$ gemacht. Die Energie wurde hierbei mit einer Flächenthermosäule (Fläche etwa 17 cm^2) besonderer Konstruktion gemessen, und zwar vor dem Gefäss und hinter dem Gefäss. Für $Q_{E\,365}$ wurde 3·2 Mol/$h\nu$, für $Q_{E\,313}$ 3·8 Mol/$h\nu$ erhalten.

Als Mittelwert aus den drei Bestimmungen ergibt sich für $Q_{E\,436} = 3{\cdot}4$, $Q_{E\,365} = 3{\cdot}5$ und $Q_{E\,313} = 3{\cdot}7$ Mol/$h\nu$. Die Quantenausbeuten stimmen also innerhalb von 10% überein. Als Fehlergrenze für die einzelnen Werte muss man nach oben und unten 15% angeben.

7. Der Temperaturkoeffizient.

Da die Quantenausbeute grösser als 2 ist, da ferner während der Reaktion Zwischenprodukte auftreten und bei höherer Temperatur ein thermischer Zerfall des Chlormonoxyds bekannt ist, so war auch für die photochemische Reaktion ein Temperaturkoeffizient zu erwarten. Zur Bestimmung desselben wurde der Wasserthermostat durch elektrische Heizung und Rührung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Sie konnte auf 0·1° konstant gehalten werden.

Es zeigte sich nun, dass, wie zu erwarten, ein Temperaturkoeffizient vorhanden war, und zwar war dieser wieder eine Funktion der Temperatur. Er stieg mit steigender Temperatur. Für die Wellenlänge 365 $\mu\mu$ betrug er z. B. bei einem Druck von etwa 200 mm zwischen 8° und 48° C 1·10 für 10°, zwischen 48° und 70° C 1·12 und zwischen 70° und 90° C 1·18. Die Dunkelreaktion, die bis etwa 50° auch nach Vorbelichten zu vernachlässigen ist, wurde bei den Versuchen bei höherer Temperatur berücksichtigt.

Der Temperaturkoeffizient ist, wie die folgenden Versuche zeigen, für die Reaktion bei den drei verschiedenen Wellenlängen der gleiche.

Versuch 50. $\lambda = 436\,\mu\mu$. $T = 11·5$° C.
Hg-Lampe: 2·5 Amp., 160 Volt.
$Cl_2O \sim 150$ mm.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	159·4	—
17	161·8	0·14
63	168·2	0·14
125	177·1	0·14
191	186·2	0·14
333	207·2	0·15
....	....	....

Mittel: 0·143 mm/Min.

Versuch 51. $\lambda = 436\,\mu\mu$. $T = 70·4$° C.
Hg-Lampe: 2·5 Amp., 160 Volt.
$Cl_2O \sim 180$ mm.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	191·2	—
10	193·7	0·25
44	202·3	0·25
68	210·0	0·32
96	218·5	0·30
25′ dunkel	219·0	0·02
123	227·3	0·31
....	....	....

Mittel: 0·31;
nach Abzug der Dunkelreaktion . . . . 0·29 mm/Min.

Als mittlere Temperaturkoeffizienten je 10° erhält man hieraus für 436 $\mu\mu$ zwischen 11·5° und 70·4° C

$$t_k = 10^{\frac{\log \frac{0·29}{0·143}}{5·89}} = 1·13$$

Versuch 29. $\lambda = 365\, \mu\mu$. $T = 7{\cdot}6^\circ$ C.
Hg-Lampe: 2·65 Amp., 154 Volt.
$Cl_2O \sim 185$ mm.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	196·4	—
14	203·9	0·53
27	212·1	0·63
36	218·4	0·70
44	224·4	0·75
48	227·4	0·75
		Mittel: 0·73 mm/Min.
auf 70·1° C erhitzt		
0	278·9	—
4	285·1	1·55
9	292·8	1·54
14	300·2	1·48
19	307·3	1·42
......	......	......
		Mittel: 1·49;

nach Abzug der Dunkelreaktion . . . . 1·47 mm/Min.

Versuch 30. $\lambda = 313\, \mu\mu$. $T = 7{\cdot}6^\circ$ C.
Hg-Lampe: 2·65 Amp., 154 Volt.
$Cl_2O \sim 160$ mm.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	172·9	—
20	174·3	0·070
68	178·5	0·094
113	182·5	0·089
135	184·5	0·086
		Mittel: 0·092 mm/Min.
auf 70·1° C erhitzt		
0	227·0	—
50′ dunkel	227·9	0·018
35	236·2	0·23
61	242·2	0·23
86	247·3	0·20
134	256·4	0·19
......	......	......
		Mittel: 0·213;

nach Abzug der Dunkelreaktion . . . . 0·195 mm/Min.

für 365 $\mu\mu$ zwischen 7·6° und 70·1° C $t_k = 1{\cdot}12$, für 313 $\mu\mu$ zwischen 7·6° und 70·1° C $t_k = 1{\cdot}13$. Die Werte bei den verschiedenen Versuchen schwanken in der zweiten Stelle hinter dem Komma um 1 bis 2 Einheiten.

Es zeigte sich ferner, dass der Temperaturkoeffizient, also auch die Absolutgeschwindigkeit, nur sehr wenig, oder vielleicht überhaupt nicht, vom Druck abhängt.

Als charakteristisch für die Versuche bei höherer Temperatur soll noch bemerkt werden, dass die Geschwindigkeit bis nahe zum Schluss ($Cl_2O \sim 1$ bis 2 mm) konstant bleibt und nicht bereits bei höheren Drucken abfällt, wie dies bei den 10°-Versuchen der Fall ist. Dies gilt, solange der Cl_2O-Druck nicht zu hoch ist (siehe Versuch 37 und 39). Bei hohen Cl_2-Drucken hat man ganz analog dem thermischen Zerfall[1]) gegen Ende der Reaktion ein starkes und steiles Geschwindigkeitsmaximum (Versuch 38).

[1]) G. Stieger und J. J. Beaver, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 93. 1931.

Versuch 37. $\lambda = 365\,\mu\mu$. $T = 70·1°$ C.
Hg-Lampe: 2·5 Amp., 160 Volt.
86·8 mm Cl_2O.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	91·9	—
2	93·2	0·65
5	98·5	1·77
8	105·3	2·27
12	115·1	2·45
17	126·4	2·26
20	134·1	2·57
23	135·3	0·4
∞	135·3	—

Mittel: 2·37 mm/Min.

Versuch 39. $\lambda = 365\,\mu\mu$. $T = 70·9°$ C.
Hg-Lampe: 2·5 Amp., 160 Volt.
156 mm Cl_2O.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	161·3	—
3	165·5	1·40
6	172·5	2·33
9	180·4	2·63
12	188·4	2·67
15	196·5	2·70
20	209·6	2·62
20′ dunkel	210·1	0·02
25	221·7	2·32
30	234·7	2·60
32	239·3	2·30

Mittel: 2·54 mm/Min.

Versuch 38. $\lambda = 365\,\mu\mu$. $T = 70·9°$ C.
Hg-Lampe: 2·51 Amp., 160 Volt.
421 mm Cl_2O.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	438·8	—
3	440·9	2·37
9	454·3	2·68
14	470·8	2·75
21	490·2	2·77
31	516·7	2·65
43	547·0	2·52
32′ dunkel	550·5	0·11
47	560·2	2·42
50	567·3	2·37
53	574·3	2·33
28′ dunkel	577·0	0·10
63	599·2	2·22
73	620·7	2·15
15′ dunkel	522·3	0·11
76	630·0	2·57
79	638·3	2·77
80	642·4	4·10!!
∞	644·3	—

Als mittlere Geschwindigkeit erhält man nach Abzug der Dunkelreaktion 2·35 mm/Min.

8. Die bei der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte.

Die Tatsache, dass die Quantenausbeute grösser als 2 ist, das Vorhandensein eines Temperaturkoeffizienten und die Erscheinung bei den 436-$\mu\mu$-Versuchen, dass die Lichtabsorption zunächst mit steigendem Zerfall anwächst, deuten auf das Vorhandensein irgendwelcher Zwischenprodukte.

Von Bodenstein und Kistiakowsky war schon auf spektroskopischem Wege ClO_2 nachgewiesen worden. Die Bildung von ClO_2 beim photochemischen Zerfall des Chlormonoxyds lässt sich noch auf

anderem Wege direkt zeigen. Es ist bekannt[1]), dass der thermische Zerfall des Cl_2O über eine starke Induktionsperiode verläuft. Diese Induktionsperiode kann durch vorheriges Belichten des Cl_2O weitgehend aufgehoben werden. Im hiesigen Institut sind nun folgende Versuche[2]) ausgeführt worden. Es wurde der thermische Zerfall des Cl_2O verfolgt und gleichzeitig wurden während der verschiedenen Stadien der Reaktion spektroskopische Aufnahmen gemacht. Auf den Platten zeigten sich mit aller Deutlichkeit ClO_2-Banden, deren Intensität zunahm bis die Induktionsperiode überwunden war. Die Anwesenheit einer bestimmten Menge von ClO_2 bzw. dessen Zersetzungsprodukte sind also notwendig, um den Cl_2O-Zerfall einzuleiten. Da durch Belichten des Cl_2O die Induktionsperiode ausgeschaltet wird, heisst dies, dass hierbei Chlordioxyd entsteht.

Das Steigen der Lichtabsorption bei den Versuchen mit 436 $\mu\mu$ ist zum mindesten teilweise auf die Bildung von ClO_2 zurückzuführen.

Da beim Zerfall des Cl_2O und ClO_2 nach Lichtabsorption Cl, ClO und O entsteht, so war das Auftreten anderer Chloroxyde, wenn auch in kleiner Menge, zu erwarten. Zu ihrem Nachweis wurde das Reaktionsgemisch nach einer längeren Belichtungszeit durch eine mit flüssiger Luft gefüllte Falle gepumpt (es wurde mit der Wellenlänge 436 und 365 $\mu\mu$ belichtet). Es wurde dann auf -40° C erwärmt und gepumpt; Cl_2, Cl_2O und ClO_2 werden hierbei entfernt; höhere Oxyde, Cl_2O_6[3]) oder andere, blieben zurück. Es wurde tatsächlich eine kleine Menge eines bei -40° C festen braunen Beschlags festgestellt, dessen Menge auch nach längerem Pumpen mit der Diffusionspumpe nicht merklich abnahm. Nach dem Auftauen und Wiederausfrieren erhielt man einen kleinen roten Tropfen, der sich nunmehr bei -40° abpumpen liess. Die ursprüngliche Substanz hatte sich also zersetzt. Reines Chlorhexoxyd zeigt dieses Verhalten nicht. Es handelt sich also um ein anderes oder um ein Gemisch anderer noch unbekannter Chloroxyde (vielleicht auch $ClO \cdot ClO_2$ oder etwas ähnliches). Es soll hierbei bemerkt werden, dass man beim thermischen[4]) Zerfall des ClO_2 ebenfalls Substanzen erhält, die keines der bisher bekannten Chloroxyde (ClO, ClO_2, Cl_2O, C_2O_6) sind. Es fragt sich nun, in welcher Menge diese

[1]) C. N. Hinshelwood und C. R. P. Richard, J. chem. Soc. London **123**, 2730. 1923. J. J. Beaver und G. Stieger, loc. ct.i [2]) Diese Versuche wurden von Herrn Dr. Dixon, Yale University, ausgeführt und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt. [3]) H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. anorg. Ch. **184**, 272. 1929. [4]) Unveröffentlichte Versuche von G. Stieger.

Chloroxyde auftreten. Was den beim Ausfrieren erhaltenen braunen Beschlag betrifft, so lässt sich aus seiner Menge abschätzen, dass der Partialdruck dieses Oxyds einen kleinen Bruchteil eines Millimeters betragen kann. Was die gebildete ClO_2-Menge betrifft, so lässt sich aus dem Gang der Absorption bei den 436-$\mu\mu$-Versuchen abschätzen, dass sein Partialdruck höchstens von der Grössenordnung eines Prozents des Cl_2O sein kann. Die Konzentrationen von Cl und ClO sind sehr klein, wie später bei der Diskussion der Ergebnisse noch dargelegt wird.

9. Diskussion der Ergebnisse.

Fassen wir kurz die wesentlichsten Ergebnisse zusammen. Der Zerfall des Chlormonoxyds verläuft unabhängig vom Druck des Chlors, und bis zu einer gewissen Grenze auch des Chlormonoxyds mit einer Quantenausbeute von ungefähr 3·5 Mol/E. Licht der drei Wellenlängen 436, 365 und 313 $\mu\mu$ verhält sich innerhalb der Versuchsgenauigkeit gleich. Es ist gleichgültig, ob das Licht vom Cl_2O oder Cl_2 absorbiert wird. Die Reaktion hat einen mit der Temperatur steigenden Temperaturkoeffizienten; ebenfalls für die drei Wellenlängen gleich. Es treten bei der Reaktion Zwischenprodukte auf, von denen sich ClO_2 und ein höheres unbekanntes Chloroxyd nachweisen lassen.

Bei der Deutung dieser Resultate geht man am besten von der chlorsensibilisierten Reaktion aus, da hier zunächst der Primärprozess eindeutig festliegt. In diesem Falle hat man nämlich primär:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl, \tag{1}$$

wobei das Cl-Atom natürlich in den verschiedenen Wellenlängengebieten mit verschiedener Energie versehen ist. Als Folgereaktion[1]) hat man:

$$Cl + Cl_2O = Cl_2 + ClO \tag{2}$$

anzunehmen. Diese Reaktion ist mit etwa 14 kcal exotherm (die Dissoziationswärme von ClO in Atome ist mit 50 kcal angenommen). Diese beiden Reaktionen ergeben eine Quantenausbeute 2·0. Um höhere Ausbeuten zu erhalten, muss man das ClO weiter reagieren lassen. Als mögliche Reaktionen des ClO kommen folgende in Frage. Zunächst die Rückreaktion von (2):

---

[1]) Die Begründung ist bei Schumacher und Wagner (Z. physikal. Ch. (B) 5, 200. 1929) gegeben.

$$ClO + Cl_2 = Cl_2O + Cl - 14 \text{ kcal}, \tag{2a}$$

$$ClO + Cl_2O = Cl_2 + O_2 + Cl + 31{\cdot}5 \text{ kcal}^{1)}, \tag{3}$$

$$ClO + Cl_2O = ClO_2 + Cl_2 + 30 \text{ kcal}^{2)}, \tag{4}$$

$$ClO + Cl_2O = 2\,ClO + Cl - 43 \text{ kcal} \tag{V}$$

und andere noch stärker endotherme Reaktionen.

Reaktion (2a) gibt zu keiner Vergrösserung der Quantenausbeute Anlass, sie ist ferner zu stark endotherm, um häufiger aufzutreten. Das gleiche gilt für (V). Das Auftreten der Reaktionen (3) und (4) ist dagegen durchaus wahrscheinlich. Reaktion (4) ist durch den Nachweis von ClO_2 angezeigt. Reaktion (3) ist die Reaktion, die Anlass zu der Kette gibt. Sie regeneriert Cl-Atome. Es fragt sich nun, wie die Kette abgebrochen wird, denn diese muss natürlich bei einer Quantenausbeute von nur 3·5 sehr kurz sein. Es kommen folgende Reaktionen in Frage:

$$Cl + Cl + M = Cl_2 + M^{\rightarrow}, \tag{5}$$

$$ClO + ClO = Cl_2 + O_2 + 74 \text{ kcal}, \tag{6}$$

$$Cl + ClO + M = Cl_2O + M^{\rightarrow}, \tag{7}$$

$$Cl + ClO_2 = Cl_2 + O_2 + 55 \text{ kcal}, \tag{8}$$

$$ClO + ClO_2 = Cl_2O + O_2 + 41{\cdot}5 \text{ kcal}. \tag{9}$$

Von diesen Reaktionen treten (5), (6) und (7) sicher auf, auch von (8) weiss man es mit grosser Sicherheit[3]). Reaktion (8) und (9) würden dafür sorgen, dass die ClO_2-Konzentration nicht zu gross wird (ein Teil des ClO_2 zerfällt natürlich auch durch Lichtabsorption).

Von diesen Reaktionen (2) bis (9) benötigen wahrscheinlich alle, mit Ausnahme der Dreierstossreaktionen, eine Aktivierungswärme. Für die Reaktion (3) lässt sich diese ganz roh abschätzen. Wie früher

[1]) Diese Reaktion kann man auch in der Form schreiben: $ClO + Cl_2O = Cl_3 + O_2$. Nach einer Mitteilung von Rollefson (Photochemical Processes, Trans. Farad. Soc. April, 573. 1931) soll bei Zimmertemperatur Cl_3 statt Cl auftreten. Experimente betreffend die Kinetik von Phosgen bei kleineren Drucken und grosser Oberfläche, desgleichen Versuche über die sensibilisierte CO_2-Bildung scheinen uns aber hiergegen zu sprechen. Wir rechnen deshalb weiter mit Cl-Atomen. [2]) Für das ClO_2 ist, gemäss einer brieflichen Mitteilung von Dr. J. J. Wallace, London, mit einer Dissoziationswärme von 27 kcal gerechnet worden. [3]) Nagai und Goodeve, Photochemical Processes (Trans. Farad. Soc. April, 513. 1931). W. Finkelnburg und H.-J. Schumacher, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 705. 1931.

angegeben, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Reaktion stark ab. Dies beginnt so bei 10 mm Cl_2O. Das Absinken der Geschwindigkeit bedeutet aber, dass die Cl-Atome verschwinden, bevor sie mit Cl_2O nach (2) reagieren. Da die ClO-Konzentration sicher erheblich kleiner ist als die von Cl, so kommen für das Verschwinden der Cl-Atome im wesentlichen nur die Reaktionen (5) und (8) in Frage. Die ClO_2-Konzentration beträgt stets nur einen kleinen Bruchteil der Cl_2O-Konzentration, etwa $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$. Es werde nun zunächst angenommen, dass die Cl-Atome nur durch Reaktion (8) verschwinden. Da die Stosswahrscheinlichkeit der Konzentration proportional ist, so hat man, falls man für Reaktion (8) keine Aktivierungswärme annimmt, das Resultat, dass die Reaktion

$$Cl + Cl_2O = Cl_2 + ClO \quad (2)$$

nur bei jedem 100. bis 1000. Stoss verläuft. Das entspricht einer Aktivierungswärme von etwa 3 bis 4 kcal. Dieser Wert wäre die untere Grenze für die Aktivierungswärme. Eine obere Grenze erhält man durch folgende Überlegung. Man nimmt an, die Cl-Atome könnten nur im Dreierstoss reagieren (die übrigen Cl-Atome verbrauchenden Reaktionen werden nicht berücksichtigt). Dann lässt sich leicht die Cl-Konzentration angeben, bei der ein merklicher Bruchteil von Cl durch diese Reaktion verschwindet. Aus den Lichtmessungen folgt, dass je Sekunde etwa 10^{16} Quanten absorbiert, also $2 \cdot 10^{16}$ Cl-Atome entsprechend einer Konzentration von $1{\cdot}65 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter gebildet werden. Damit 50 % im Dreierstoss verschwinden, hat man also den Ansatz $5 \cdot 10^{10} \cdot {}^1/_{3000} \cdot [X]^2 = 0{\cdot}82 \cdot 10^{-7}$. Hierbei ist $5 \cdot 10^{10}$ die doppelte Stosszahl, 3000 der Faktor, der den Dreierstössen bei diesen Drucken Rechnung trägt[1]), $[X]$ ist die $[Cl]$-Konzentration, bei der pro Sekunde $8{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ Mol Cl-Atome verschwinden. Man erhält $[X] = 7 \cdot 10^{-8}$ Mol/Liter, das sind $1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ mm. Die $[Cl]$-Konzentration ist also an dem Faktor 10^4 kleiner als die Cl_2O-Konzentration, bei der ein Sinken der Quantenausbeute eintritt. Dies entspricht nach der oben angegebenen Rechnungsweise einer Aktivierungswärme von 5 bis 6 kcal. Die wahre Aktivierungswärme dürfte nicht weit von diesem Wert entfernt liegen. Für das Verschwinden der Cl-Atome in einer Dreierstossreaktion scheint zu sprechen, dass bei den Versuchen mit höheren Drucken das Absinken der Geschwindigkeit etwas früher eintritt, als bei den Versuchen mit kleinerem Druck. Ganz allgemein

[1]) H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 169. 1931.

spricht für eine Aktivierungswärme der Reaktionen (2) und (3) das Vorhandensein eines Temperaturkoeffizienten. Die Aktivierungswärme dieser Reaktion muss grösser sein, als die der Reaktionen (6), (8) und (9), die die Kette abbrechen. Über die Aktivierungswärme der Reaktion (4) lassen sich keine genaueren quantitativen Angaben machen.

Es soll nun noch einiges[1]) zu den Versuchen von DICKINSON und JEFFREYS gesagt werden. Nach diesen Autoren ist die Quantenausbeute beim ClO_2-Zerfall in Lösung von CCl_4 kleiner als 2. Nimmt man nun dieselben Primärprozesse an, wie wir sie für die Gasphase angegeben haben, und das ist sehr wahrscheinlich, obwohl es natürlich möglich ist, dass in Lösung bereits der Zerfall des Cl_2O-Moleküls anders verläuft, so liegt es nahe, nach der Ursache zu fragen, die die niedrige Quantenausbeute bedingt. Zunächst ist es möglich, dass Reaktionen in Flüssigkeit mit einer anderen Aktivierungswärme verlaufen als im Gaszustand. Das ist z. B. bei bimolekularen Reaktionen möglich, wenn irgendwelche stärkeren Kräfte zwischen den Reaktionsteilnehmern und den Lösungsmittelmolekülen bestehen. Auf diese Weise wäre es denkbar, dass irgendwelche Reaktionen, die die Reaktion stoppen, in der Flüssigkeit schneller verlaufen als in der Gasphase, oder dass der umgekehrte Fall eintritt für die die Kette einleitenden Reaktionen. Des weiteren verlaufen natürlich die Dreierstossreaktionen (5) und (7) nunmehr erheblich schneller, und zwar bei annähernd jedem Zweierstoss[2]). Falls die Aktivierungswärme von Reaktion (2) gross genug ist, so ist es durchaus möglich, dass diese Reaktionen für das Absinken der Quantenausbeute verantwortlich zu machen sind. Wir halten die letztere Deutung für die wahrscheinlichere.

Es fragt sich nun, welche Rolle das ClO_2 spielt. Über seine Bildung und seine chemischen Reaktionen haben wir berichtet. Es absorbiert aber auch Licht. Im Anschluss an die Lichtabsorption haben wir in allen drei Wellenlängengebieten den folgenden Prozess anzunehmen:

$$ClO_2 + h\nu = ClO + O \quad (I)$$ [3])

bei 430 $\mu\mu$ allerdings erst nach Stoss mit irgendeiner Molekel. Als Folgereaktionen des O-Atoms kommen in Frage:

---

[1]) DICKINSON und JEFFREYS, loc. cit. [2]) H.-J. SCHUMACHER und E. O. WIIG, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 45. 1930. [3]) W. FINKELNBURG und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

$$O + Cl_2O = Cl_2 + O_2 + 81 \text{ kcal}, \tag{II}$$

$$O + Cl_2O = 2\,ClO + 7 \text{ kcal}, \tag{III}$$

$$O + Cl_2O = O_2 + 2\,Cl + 24 \text{ kcal}. \tag{IV}$$

Die Reaktion $O + ClO_2 + M = ClO_3 + M$ kann nur sehr selten auftreten, was das Fehlen bzw. das Auftreten von nur sehr geringen Mengen von Cl_2O_6 im Reaktionsgemisch erklärt. Falls die Reaktionen (I) und (II) auftreten (dies ist das wahrscheinlichste), so erhält man eine Quantenausbeute, die etwas kleiner sein muss als 3·5 Mole/E, etwa 2·8; tritt Reaktion (I) und (III) oder (I) und (IV) auf, so erhält man eine etwas grössere Quantenausbeute, etwa 4·2. Man sieht hieraus, dass sich an der Reaktionsgeschwindigkeit nicht viel ändern kann, wenn ein Teil des Lichtes vom ClO_2 absorbiert wird.

Durch die vorangehenden Ausführungen ist die hohe Quantenausbeute im Gasraum, der Temperaturkoeffizient, das Auftreten der Zwischenprodukte und die kleinere Quantenausbeute in Lösung verständlich gemacht. Es fragt sich nun, wie der primäre Zerfall des Cl_2O nach Lichtabsorption zu deuten ist. Da die Kinetik in allen drei Wellenlängengebieten die gleiche ist, so liegt es nahe anzunehmen, dass auch in allen drei Gebieten die Art der Spaltprodukte chemisch gleich ist. Energetisch möglich sind nun die Reaktionen:

$$Cl_2O + E = Cl + ClO \text{ (erfordert etwa 43 kcal)} \tag{1}$$

und

$$Cl_2O + E = Cl_2 + O \text{ (etwa 36 kcal)}. \tag{2}$$

Der Fall (2) ist zunächst aus theoretischen Gründen sehr unwahrscheinlich (siehe Teil A, S. 134), dann aber auch ist es bei Annahme dieser Dissoziation nicht zu erklären, wieso der durch Cl_2 sensibilisierte Zerfall ebenso verläuft wie der reine Cl_2O-Zerfall. Bei Annahme von (1) ist dies natürlich ohne weiteres klar, wenigstens für Versuchsbedingungen, wie sie eingangs beschrieben wurden. Wir kommen also zu dem Schluss, dass, wie es auch schon aus den spektroskopischen Befunden geschlossen wurde, das Cl_2O in den drei untersuchten Wellenlängenbereichen primär im Cl und ClO zerfällt, wobei natürlich die Spaltprodukte irgendwie angeregt sein können.

Zusammenfassung.

Es wurde das Absorptionsspektrum von reinem, strömendem Chlormonoxyd bei verschiedenen Konzentrationen (600 bis 10 mm Quecksilber) zwischen 8500 und 2200 Å mit dem grossen Dreiprismen-

apparat von Steinheil untersucht. Das Spektrum ist rein kontinuierlich. Es setzt bei 6600 Å ein und zeigt bei 6250, 5300, 4100 und 2560 Å deutliche Maxima; das Letzte ist breit und besonders intensiv. Der quantitative Verlauf des Absorptionskoeffizienten wurde über das ganze Gebiet nach einer photographischen Methode bestimmt.

Die Deutung des Spektrums wird eingehend diskutiert. Das Einsetzen der Absorption wird dem Zerfall in $Cl + ClO$ zugeschrieben (wobei wahrscheinlich das Cl angeregt ist). Die Maxima bei 5300 und 4100 Å werden dem Zerfall in die gleichen Spaltprodukte, nur in verschiedenen Anregungsstufen zugeschrieben. Das letzte und stärkste Maximum bei 2560 Å wird als ein Zerfall des Moleküls in $Cl + Cl + O$ gedeutet.

Es wird der photochemische Zerfall des Cl_2O in den drei Wellenlängen 436, 365 und 313 $\mu\mu$ eingehend untersucht. Die Zerfallsgeschwindigkeit beim Belichten mit diesen drei Wellenlängengebieten ist unabhängig vom Chlor- und Chlormonoxyddruck und von Fremdgasen, sie ist proportional dem absorbierten Licht.

Die Quantenausbeute stimmt für die drei Wellenlängen bis auf 10% überein. Sie beträgt bei 10° C für 436 $\mu\mu$ 3·2, für 365 $\mu\mu$ 3·4, für 313 $\mu\mu$ 3·5 Mol/E, jedesmal ±15%. Es ist gleichgültig, ob das Licht vom Chlor oder Chlormonoxyd absorbiert wird.

Die Reaktion hat einen Temperaturkoeffizienten, der mit zunehmender Temperatur ansteigt. Er beträgt z. B. bei einem Versuch mit etwa 200 mm Cl_2O zwischen 10° und 48° C 1·10, zwischen 48° und 68° 1·12 und zwischen 68° bis 89° C 1·18 für je 10° Temperaturerhöhung.

Bei der Reaktion tritt neben Cl, ClO, O und ClO_2 mindestens noch ein anderes unbekanntes Chloroxyd auf.

Es wird der Zerfalls- und Reaktionsmechanismus eingehend diskutiert. Als Primärprozess wird, in Übereinstimmung mit der Deutung des Spektrums, nach Absorption der drei Wellenlängen ein Zerfall in $Cl + ClO$ angenommen. Hieran schliessen sich Folgereaktionen an, deren Wahrscheinlichkeit diskutiert wird.

Die von Dickinson und Jeffreys beim photochemischen Zerfall des Cl_2O in Lösung von CCl_4 gefundene kleinere Quantenausbeute wird dahin gedeutet, dass in der Lösung die Reaktionen $Cl + Cl = Cl_2$ und $Cl + ClO = Cl_2O$, die im Gasraum wegen der Erfordernis von

Dreierstössen selten erfolgen, mit genügender Häufigkeit auftreten, um der Reaktion $Cl + Cl_2O = Cl_2 + ClO$, die eine Aktivierungswärme (etwa 5 kcal) benötigt, Konkurrenz zu machen.

Die Versuche sollen mit einer anderen Methodik auch mit der Linie 2537 Å ausgeführt werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei den Untersuchungen unterstützt hat, sind wir zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. Bodenstein danken wir für die grosszügige Bereitstellung der Institutsmittel.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
Oktober 1931.

Zur Kenntnis der Reaktionsweise der Cellulose.

(Ein Beispiel für die Reaktionsweise bei Gebilden mit grosser innerer Oberfläche.)

Von

Kurt Hess und Carl Trogus.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung HESS.)

(Mit 38 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 9. 31.)

Aus präparativ-analytischen und röntgenographischen Untersuchungen von Cellulosereaktionen geht hervor, dass der wahrscheinlichste Reaktionstyp bei Cellulosereaktionen die micellar-heterogene Reaktion ist, während die micellar-permutoide Reaktionsweise ausgeschlossen werden muss.

A. Einleitung.

Bei Cellulosereaktionen wird sowohl permutoide als auch topochemische Reaktionsweise diskutiert, ohne dass es bisher gelungen wäre, die verschiedenen Reaktionen endgültig dem einen oder dem anderen Typus zuzuordnen. So wird z. B. die Acetylierung von H. AMBRONN[1]) und A. MÖHRING[2]) auf Grund polariskopischer Untersuchungen mit der Umsetzung von Zeolithen verglichen, während ATSUKI[3]) glaubt, dass die Nitrierung im Sinne heterogener Reaktionsweise verläuft. R. O. HERZOG und G. LONDBERG[4]) kommen auf Grund röntgenographischer Untersuchungen zu der Folgerung, dass Acetylierung und Benzoylierung „von der Oberfläche der Faser in die Tiefe schichtenweise wie in einem heterogenen System" fortschreitet[5]) [topochemische Reaktion[6])], während sich „die Nitrierung in der gequollenen

[1]) HANS AMBRONN, Koll. Z. **13**, 206. 1913. [2]) A. MÖHRING, Z. Wiss. Ind. 1. 70. 1922. [3]) K. ATSUKI und M. ISHIWARA, Pr. Imp. Acad. Japan **4**, 382. 1928. [4]) R. O. HERZOG und G. LONDBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 329. 1924. [5]) Die Reaktion verläuft dabei so weitgehend heterogen, dass sie sogar an einer und derselben Faser an verschiedenen Stellen mit verschiedener Geschwindigkeit nach innen fortschreitet. Man vgl. dazu ferner K. HESS und G. SCHULTZE, Lieb. Ann. **456**, 55. 1927. Nach R. HALLER und A. RUPERTI (Leipziger Monatsschr. f. Textilind. **40**, 353, 399. 1925) verläuft auch die Verseifung von Acetatseide mit wässerigem Alkali von der Faseroberfläche aus nach innen. [6]) V. KOHLSCHÜTTER, Koll. Z. **42**, 254. 1927.

Faser wie in einem homogenen System" abspielt [permutoide Reaktionsweise, „alle Moleküle frei zugänglich"[1])].

Schliesslich führten auch die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen von Cellulosereaktionen[2]) zu der Überzeugung, dass Cellulosereaktionen sowohl heterogen als auch quasi homogen verlaufen können.

Der Entscheidung über den Mechanismus bei Cellulosereaktionen kommt eine besondere Bedeutung zu, weil man den Verlauf von Cellulosereaktionen oft für die Erörterung von Konstitutionsfragen heranzieht und dabei stillschweigend homogene Reaktionsweise voraussetzt [Kinetik der Hydrolyse[3]), Oxydation zur Bestimmung endständiger Gruppen[4]), Erkennung von Zwischenprodukten[5]) und anderes].

Durch Kombination präparativ analytischer Methoden mit röntgenographischen Methoden wird im folgenden versucht, den Reaktionsort im Verlauf von Cellulosereaktionen schärfer zu erfassen als es bisher möglich war, und eine Vorstellung über den Mechanismus bei Cellulosereaktionen zu entwickeln, die die Erscheinungen umfassender als bisher zu betrachten gestattet.

Allgemeines.

Da bisher kein Lösungsmittel bekannt ist, das Cellulose selbst[6]) molekular zu lösen vermag, handelt es sich bei Cellulosereaktionen primär immer um heterogen verlaufende Reaktionen. Bekanntlich ist eine allgemein gültige quantitative Formulierung des zeitlichen

---

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Bd. I, S. 280. 1930. Kolloidchemie und Biologie, S. 10, Leipzig 1924. Grundzüge der Kolloidlehre, S. 52, Leipzig 1924. Fortschritte der Kolloidchemie, S. 10, Leipzig 1926. H. MARK und K. H. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 129. 1929. Man vgl. auch W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 197, Leipzig 1931.

[2]) Literaturangaben vgl. S. 161/162, Tabelle 2.

[3]) K. FREUDENBERG, W. KUHN, W. DÜRR, F. BOLZ und G. STEINBRUNN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1510. 1930.

[4]) M. BERGMANN und H. MACHEMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 316. 1930. K. HESS, K. DZIENGEL und H. MAASS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1922. 1930.

[5]) T. NAKASHIMA und J. SAKURADA, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **32**, 9B. 1929. Vgl. Cellulosechemie **10**, 144. 1929. A. L. BERNOULLI, M. SCHENK und W. HAGENBUCH, Helv. chim. Acta **13**, 534. 1930. C. J. MALM und H. T. CLARKE, J. Am. chem. Soc. **51**, 274. 1929. K. A. KOBE und R. MANTONNA, J. Am. chem. Soc. **53**, 1889. 1931.

[6]) So bildet sich bei der Auflösung von Cellulose in Kupferamminlösung zunächst in heterogener Reaktion eine Kupfercelluloseverbindung, so dass nicht Cellulose, sondern diese Kupferverbindung dispergiert wird (Z. physikal. Ch. (A) **145**, 401. 1929). Ähnliches konnte neuerdings bei zahlreichen Substitutionsprodukten der Cellulose nachgewiesen werden, worüber demnächst berichtet wird.

Umsatzes bei Reaktionen, die im heterogenen System ablaufen, dadurch erschwert, dass neben Temperatur und Konzentration als weitere Variante eine Grösse berücksichtigt werden muss, die alle diejenigen Umstände umfasst, die für den Transport der Reaktionsteilnehmer aus der Lösung an den Reaktionsort und von dort weg von Einfluss sind.

Vereinfachende Annahmen über das Verhältnis von chemischer Reaktionsgeschwindigkeit zu Transportgeschwindigkeit haben bekanntlich die quantitative Behandlung zweier Grenzfälle ermöglicht. Bodenstein[1]), Nernst[2]) und Brunner[3]) haben gezeigt, dass der zeitliche Umsatz bei heterogenen Reaktionen durch die Gleichung einer monomolekularen Reaktion dargestellt werden kann, wenn vorausgesetzt wird, dass die chemische Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Transportgeschwindigkeit ausserordentlich gross ist. In diesem Falle erfolgt der Umsatz nur nach Massgabe der Geschwindigkeit, mit der das Reagens an den Reaktionsort heran- bzw. von dort weg diffundiert. Andererseits haben H. Goldschmidt[4]) u. a. Fälle realisiert, bei denen die chemische Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Transportgeschwindigkeit ausserordentlich klein ist, so dass die Umsatzgeschwindigkeit nur von der Momentankonzentration des echt gelösten Reaktionsteilnehmers und den Grenzflächenverhältnissen zwischen umgesetzten und nichtumgesetzten Bereichen abhängt. Ändern sich diese Grenzflächenverhältnisse nicht, so entspricht die Umsatzgeschwindigkeit ebenfalls formal der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion, in der aber k die Konstante für die Umsatzgeschwindigkeit an der Grenzfläche bedeutet.

In neuerer Zeit hat K. F. Herzfeld[5]) theoretische Betrachtungen über die Kinetik in Systemen mit grosser Grenzfläche angestellt, wie sie in kolloiddispersen Lösungen und möglicherweise auch in natürlich gewachsenen Gebilden vorliegen („mikroheterogene Systeme"), die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung von besonderem Interesse sind. Die Herzfeldschen Überlegungen beziehen sich ebenfalls auf den Fall der Umsetzung bei einer gegenüber der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit praktisch unendlich grossen Transportgeschwindigkeit, so dass sie sich ohne weiteres den klassischen Untersuchungen über die heterogene Reaktionsweise anschliessen.

[1]) M. Bodenstein, Z. physikal. Ch. **46**, 734, 770. 1903. [2]) W. Nernst, Z. physikal. Ch. **47**, 52. 1904. [3]) E. Brunner, Z. physikal. Ch. **47**, 56. 1904. [4]) H. Goldschmidt, Z. physikal. Ch. **31**, 234. 1899. [5]) K. F. Herzfeld, Z. physikal. Ch. **119**, 378. 1926.

Die in neuerer Zeit vielfach benutzten Begriffe „topochemisch" und „permutoid" sind für solche heterogenen Reaktionen geprägt worden, die unter Erhaltung der äusseren Form des Bodenkörpers verlaufen (Verbleiben des Reaktionsproduktes am Reaktionsort im Bodenkörper). Zu ihnen zählen in erster Linie die Cellulosereaktionen. Versucht man die beiden Begriffe, so wie sie in ihrer Anwendung wohl verstanden werden müssen[1]), den auch für derartige Reaktionen zu erwartenden Reaktionstypen zuzuordnen, so ergibt sich im Rahmen der vorangehenden Ausführungen folgendes Schema.

Bezeichnet man mit R die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, mit O die Grösse, welche die Oberflächenverhältnisse wiedergibt, mit D die Grösse, die die Summe aller Einflüsse darstellt, durch die der Transport der Reaktionsteilnehmer sowohl aus der Lösung zur Oberfläche der festen Phase (D_a) als auch von der Oberfläche aus in Richtung nach dem Reaktionsort im Innern der festen Phase (D_i) beeinflusst wird, so wird die Umsatzgeschwindigkeit durch eine im allgemeinen unbekannte Funktion von R, O und D wiedergegeben:

$$\frac{dx}{dt} = f(R, O[D_a + D_i]). \qquad (1)$$

Da man oft den Einfluss von D_a weitgehend durch die Versuchsanordnung ausschalten bzw. konstant halten kann (Rühren, Schütteln), kommt bei derartig vereinfachten Fällen für die Ausbildung des Reaktionstyps nur D_i in Betracht.

Unter Berücksichtigung dieser drei Varianten erhält man die im folgenden zusammengestellten typischen Grenzfälle der Reaktionsweise im heterogenen System.

Tabelle 1.

Reaktionstypus	R	O	D_i
Oberflächenreaktion (BODENSTEIN, NERNST, BRUNNER)	Beliebig gross	Mittlere Werte	Null
Topochemisch-heterogene Reaktion (KOHLSCHÜTTER)	$> D_i$	„ „	$< R$
Topochemisch-permutoide (quasihomogene) Reaktion (FREUNDLICH, HERZFELD)	Beliebig klein	„ „	Gegen ∞

[1]) Man vgl. z. B. W. FEITKNECHT, Fortschr. d. Chemie, Physik und physikal. Chemie 21, Heft 2, S. 27.

Ist die Oberfläche extrem gross, wie es z. B. der Fall ist, wenn die ganze Phase als monomolekulare Haut vorliegt, so ergibt sich für alle Werte von R und D_i quasihomogene Reaktion.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass der Reaktionstyp in allen Fällen durch das Verhältnis $\frac{D_i}{R}$ bedingt ist. Eine Aussage über die chemische Reaktionsgeschwindigkeit R setzt demnach die Kenntnis von D_i voraus.

B. Bekannte Untersuchungen bei Cellulose.

In Tabelle 2 Spalte 1 und 2 sind die von verschiedenen Autoren für verschiedene Cellulosereaktionen ermittelten kinetischen Gleichungen zusammengestellt. Dabei bedeuten a Ausgangsmenge des Bodenkörpers, b Ausgangskonzentration des Reagens, x die zur Zeit t umgesetzte Menge Bodenkörper. In allen Fällen bleibt die Bedeutung der ermittelten Gleichung für den Reaktionsmechanismus völlig unklar. In keinem Falle bedeutet die ermittelte Konstante entsprechend der kinetischen

Tabelle 2. **Der Aufbau des Milieufaktors (M) bei den bisher behandelten Cellulosereaktionen.**

Reaktion	Gleichung	Momentan-konzentration	M	Autor
Verseifung Acetylcellulose ($NaOH$, H_2O) ohne Rühren	$\frac{dx}{dt} = k(b-x)$ gilt bis 50% Umsatz	$(b-x)$	1	KITA und Mitarbeiter[1])
Verseifung Acetylcellulose ($NaOH$, H_2O) mit Rühren	$\frac{dx}{dt} = k(b-x)$ gilt bis 90% Umsatz	$(b-x)$	1	KITA und Mitarbeiter[1])
Verseifung Acetylcellulose ($NaOH$, C_2H_5OH) Schütteln	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$(b-x)$	$(a-x)$	KITA und Mitarbeiter[1])
Verseifung höherer Fettsäureester ($NaOH$, C_2H_5OH) Schütteln	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$(b-x)$	$(a-x)$	KITA und Mitarbeiter[1])

[1]) G. KITA, I. SAKURADA und T. NAKASHIMA, Cell. Ind. Tokio **3**, 9. 1927. Chem. Ztrblt. **1927**, II, 193. I. SAKURADA, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio **8**, 21. 42. 1928. Vgl. auch E. ELÖD, W. FREY und H. EMMERICH, Z. angew. Ch. **43**, 581. 1930.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Reaktion	Gleichung	Momentankonzentration	M	Autor
Enzymspaltung, nach 50%igem Umsatz	$\frac{dx}{dt} = k(b-x)$	$(b-x)$	1	KARRER[1]
Gültigkeit der SCHÜTZschen Regel	$x^2 = kt$	—	$\sqrt{t}$	
Denitrierung	$\frac{dx}{dt} = k(b-x)$	$(b-x)$	k veränderlich mit b	NADAI[2]
Verseifung Acetylcellulose (Überschuss $NaOH$, C_2H_5OH)	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$(b-x)$ ist konstant weil Überschuss an Alkali	k veränderlich mit b	KRÜGER[3]
Nitrierung	$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{\sqrt{t}}(a-x)(b-x)$[4]	$(b-x)$ konstant	$\frac{1}{\sqrt{t}}(a-x)$	ATSUKI und ISHIWARA[5]
Verkupferung nach HESS-TROGUS-UHL	$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{\sqrt{t}}(a-x)(b-x)$	$(b-x)$	$\frac{1}{\sqrt{t}}(a-x)$	SAKURADA[6]

Theorie die Reaktionswahrscheinlichkeit, d. h. die Anzahl wirksamer Zusammenstösse der reagierenden Moleküle, denn die Konstanten

[1]) P. KARRER, Z. angew. Ch. **37**, 1003. 1924. P. KARRER und H. ILLING, Helv. chim. Acta **8**, 245. 1925. P. KARRER, P. SCHUBERT und W. WEHRLI, Helv. chim. Acta **8**, 797. 1925. P. KARRER und H. ILLING, Koll. Z. **36**, 91. 1925. P. KARRER und P. SCHUBERT, Helv. chim. Acta **9**, 893. 1926. O. FAUST und P. KARRER, Helv. chim. Acta **12**, 414. 1929. P. KARRER, Koll. Z. **52**, 304. 1930. [2]) A. NADAI, Z. physikal. Ch. **136**, 289. 1928. [3]) D. KRÜGER, Mell. Text. Ber. **10**, 208. 1929. [4]) Diese Gleichung geht aus der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(a-x)\frac{1}{l}$ hervor, worin l den Diffusionsweg der Salpetersäure zum Reaktionsort bedeutet. Nimmt man für die Abhängigkeit des Diffusionsweges von der Zeit t die bekannte, für Gelreaktionen gültige Gleichung (vgl. F. VOIGTLÄNDER, Z. physikal. Ch. **3**, 323. 1889. M. WATANABE, Koll. Z. **32**, 320. 1923. U. R. EVANS und L. C. BANNISTER, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 270. 1929) an: $\frac{dl}{dt} = k'\frac{1}{l}$ bzw. $l = k'\sqrt{t}$, so ergibt sich $\frac{dx}{dt} = k(a-x)\frac{1}{\sqrt{t}}$. Es sei bemerkt, dass diese Gleichung in naher Beziehung zu der SCHÜTZschen Regel steht (E. SCHÜTZ, Z. physiol. Ch. **9**, 577. 1885. Vgl. SV. ARRHENIUS, Medd. Nobelinst. **1**, 9. 1908) und in diese übergeht, wenn man annimmt, dass für die Einheit des zurückgelegten Diffusionsweges immer die gleiche Stoffmenge umgesetzt wird. Die Gleichung für den Diffusionsweg $l = k' \cdot \sqrt{t}$ ist dann zu multiplizieren mit einer Konstanten: $l \cdot k'' = k' \cdot k''\sqrt{t}$, wobei lk'' die gesamte umgesetzte Menge darstellt, so dass $x = k \cdot \sqrt{t}$ wird. [5]) K. ATSUKI und M. ISHIWARA, Pr. Imp. Acad. Japan **4**, 382. 1928. [6]) I. SAKURADA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2043. 1930.

gelten entweder nur innerhalb gewisser Grenzen des Reaktionsablaufs oder nur unter sehr genauer Einhaltung grobmechanischer Bedingungen, wie der Schüttelgeschwindigkeit usw. Ferner tritt z. B. für die Verseifung von Celluloseestern mit alkoholischem Alkali eine der Bodenkörpermenge proportionale Grösse in der Gleichung als Konzentration auf, und schliesslich wird im Falle der Nitrierung und Verkupferung der Umsatz von $\frac{(a-x)}{\sqrt{t}}$ beeinflusst, wodurch die aufgestellte Gleichung ihrem Wesen nach den kinetischen Gleichungen für die Reaktionsordnung unähnlich wird.

Versucht man, die vorangehenden verschiedenen Gleichungen auf eine gemeinsame Form zu bringen, so kommt man zu der Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot M \cdot \text{Konzentration}_{(\text{momentan})}. \tag{2}$$

Diese Gleichung wird verständlich, wenn man der Variabeln M die Bedeutung eines Faktors zuschreibt, durch den alle die Umstände wiedergegeben werden, die neben der Konzentration des echt gelösten Reaktionsteilnehmers auf die Umsatzgeschwindigkeit von Einfluss sind. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist der Faktor M in seinem Aufbau bei den einzelnen Reaktionen verschieden. Während er in einigen Fällen als Konstante erscheint, enthält er z. B. bei der Verseifung von Acetylcellulose oder höheren Fettsäureestern mit alkoholischem Alkali neben einer Konstante das Glied $(a-x)$, dem nicht die Bedeutung einer Konzentration zugeschrieben werden kann, sondern das nur die noch nicht umgesetzte Menge Bodenkörper bedeutet.

Die unter Annahme heterogener Reaktionsweise von Atsuki und Sakurada gegebenen Ansätze für den zeitlichen Umsatz enthalten in der Grösse $\frac{1}{\sqrt{t}}$ die lineare Diffusionsgeschwindigkeit[1]) innerhalb der festen Phase.

Die Grösse M umfasst demnach die Einflüsse auf die Umsatzgeschwindigkeit, die von der mittelbaren und unmittelbaren Umgebung des Reaktionsorts ausgehen. Wir nennen die Grösse M den Milieufaktor der Umsatzgeschwindigkeit.

[1]) Man vgl. dazu F. Voigtländer, Z. physikal. Ch. **3**, 323. 1889. M. Watanabe, Koll. Z. **32**, 320. 1923.

C. Über den Milieufaktor bei Cellulosereaktionen.

Da die Umsatzgeschwindigkeit im heterogenen System ausser von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit von den Oberflächenverhältnissen (O) des Bodenkörpers und den Transportverhältnissen (D) des gelösten Reaktionspartners zum Reaktionsort abhängt, besteht M aus O und D und umfasst im besonderen die Einflüsse, die O und D während der Reaktion ändern. Die Faktoren, die in diesem Sinne M aufbauen, sind entweder im Bodenkörper selbst oder in der flüssigen Phase gegeben.

Für die Beurteilung der durch den Bodenkörper gegebenen Einflüsse muss in erster Linie die durch den natürlichen Wachstumsvorgang bedingte Faserstruktur sowie deren Änderung infolge der Vorbehandlung der Faser, wie Reinigung, Bleichung, Vorquellung, Umfällung usw. berücksichtigt werden. Da sich ausserdem Reaktionen an Cellulose sowohl bei kolloidflüssiger als auch bei grobdisperser Verteilung im besonderen auch im Verband der im natürlichen Zustand in die Reaktion eingebrachten Fasern abspielen können, so dürften die vom Bodenkörper abhängenden Einflüsse auf M von Fall zu Fall erheblichen Schwankungen ausgesetzt und schwer quantitativ zu beurteilen sein.

Die *von der flüssigen Phase ausgehenden Einflüsse* erstrecken sich in zahlreichen Fällen auf das aus der Cellulose hervorgehende Reaktionsprodukt, in dem dieses nach Massgabe seiner Entstehung gelöst bzw. dispergiert wird. Andererseits kann das Reaktionsprodukt durch die flüssige Phase Änderungen erfahren, die sich in einer Volumenvergrösserung des Bodenkörpers äussern. Sie werden unter der Bezeichnung „Quellung“ zusammengefasst und sind auf sehr verschiedenartige Ursachen zurückzuführen.

I. Die Struktur des Bodenkörpers.

Die Struktur des Bodenkörpers wird durch Form, Grösse und Lage der Cellulosekristallite sowie durch den Kristallitbau selbst bedingt. Daneben spielt die Anwesenheit eines aus mikroskopisch-morphologischen Untersuchungen erschlossenen Fremdhautsystems[1]) eine die Diffusionsverhältnisse des Reagens an den Reaktionsort massgebend beeinflussende Rolle. Während Form, Grösse und Lage der Kristallite die Grösse und Zugänglichkeit der inneren Oberfläche des

[1]) Literatur bei K. Hess und L. Akim, Cellulosechemie **12**, 95. 1931.

Bodenkörpers bedingen, hängt die Zugänglichkeit der Moleküle im Kristallit vom Kristallitbau ab.

Die im Verlauf der Reaktionen von der flüssigen Phase ausgehenden Änderungen erstrecken sich demnach auf diese die Struktur des Bodenkörpers bedingenden Elemente. Im besonderen lässt sich die Wirkung der flüssigen Phase in eine Wirkung auf die Kristallite, das Fremdhautsystem und die intermicellaren Räume zerlegen.

Wirkung auf die Kristallite. Aus Untersuchungen der letzten Jahre geht hervor, dass die starken Quellungserscheinungen an Cellulosefasern durch Eindringen der flüssigen Phase zwischen die Micellarstränge innerhalb der Faser hervorgerufen werden und nicht, wie die älteren Bearbeiter dieses Gebiets oft diskutiert haben, durch Eindringen von Flüssigkeit in die Kristallite („quellbare Kristalle"). Die Wirkung des „Quellungsmittels auf die Kristallite" beschränkt sich in allen Fällen, die wir untersucht haben[1]), auf eine chemische Umsetzung im Sinne der Bildung von Salzen, Additionsverbindungen bzw. Molekülverbindungen[2]), die sich röntgenographisch nachweisen lassen, und deren Neigung, in Lösung zu gehen, sekundär die Einwanderung von Flüssigkeit in die intermicellaren Räume im Sinne der Ausführungen auf S. 166 verursacht (osmotische Wirkung). Eine Volumenvergrösserung der Micelle kommt dabei nur in dem Masse in Frage, als bei der Verbindungsbildung die aufgenommenen Reaktionsteilnehmer eine Vergrösserung der Gitterkonstanten verursachen, die sich nach unseren früheren Feststellungen in durchaus normalen Grenzen bewegen. Sieht man daher von dieser Wirkung der flüssigen Phase auf die Kristallite ab, die ja bereits die chemische Reaktion selbst betrifft, so ist eine der chemischen Reaktion im Kristallitinnern vorangehende, die Transportverhältnisse bedingende Wirkung der flüssigen Phase nur für die Kristallitoberfläche (Adsorption) zu erwarten, und auf das Kristallitinnere eine Wirkung nur insoweit, als es das Verhältnis der Gitterdimensionen des Kristallits zu den Dimensionen der reagierenden Moleküle bzw. der Lösungsmittelmoleküle zulässt.

---

[1]) Quellung von Cellulose in Kupferamminlösung (Z. physikal. Ch. (A) **145**, 401. 1929). Quellung von Cellulose in Ätzalkalien (Z. physikal. Ch. (B) **11**, 381. 1931). Quellung von Cellulose in Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethylendiamin (Z. physikal. Ch. (B) **14**, 387. 1931). Quellung von Celluloseestern in organischen Flüssigkeiten (Z. physikal. Ch. (B) **7**, 1, 17. 1930. Koll. Z. **51**, 89. 1930). [2]) K. Hess, Z. angew. Ch. **38**, 230. 1925. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 48.

Wirkung auf das Fremdhautsystem. Die Tatsache, dass eine Cellulosefaser trotz des Hautsystems und ohne dass dieses dabei zerstört wird, reagieren kann, setzt eine Durchlässigkeit der Haut für die flüssige Phase bzw. für bestimmte Komponenten der flüssigen Phase voraus. Das Hautsystem widersteht einer Volumenzunahme nach Massgabe seiner Festigkeit und Elastizität. Es zerreisst, wenn die osmotischen Kräfte seine Festigkeit übersteigen, wobei der Faserinhalt von der Lösung aufgenommen wird. So erscheint das Hautsystem als eine der wesentlichen Ursachen für das Zusammenhalten der Micelle zum Faserverband während der Reaktion.

Wirkung auf die intermicellaren Räume. Der Durchtränkungsvorgang der Faser besteht in einer Einwanderung der Flüssigkeit in die Innenräume der Faser, die einerseits die intermicellaren Räume, andererseits regellose Spalten im Faserinnern sein können.

Ist das Reaktionsprodukt in der Flüssigkeit löslich, und kann die entstandene Lösung nicht durch die Haut der Fasern diffundieren, so wird es zunächst zu einer teilweisen Lösung in dem imbibierten Teil der Flüssigkeit innerhalb des Faserverbands kommen (vgl. dazu S. 188). Dann wird der Nachschub an Flüssigkeit in das Faserinnere durch ein osmotisches Druckgefälle reguliert, das zwischen der Flüssigkeit in den Hautkammern und der Aussenflüssigkeit besteht[1]). Wir haben eine grössere Zahl von Beispielen gefunden, aus denen hervorgeht, dass es zufolge dieser Wirkung während der Reaktion zu einer sehr beträchtlichen Verlagerung der Micellarreihen im Faserverband kommt, die von starker Verbreiterung der Faser bei gleichzeitiger Verkürzung der Längsachse begleitet ist[2]). Der Vorgang besteht darin, dass infolge der in die intermicellaren Räume nachströmenden Flüssigkeit die Micelle in einer Richtung auseinandergeschoben werden, die dem geringsten Widerstand entspricht. Diese Richtung ist durch die Faserarchitektur bedingt und liegt bei Bastfasern im allgemeinen so, dass sich die ursprünglich mit der Längsachse nahezu parallel in Richtung

[1]) Auf die Natur der Kräfte, die das Eindringen der Flüssigkeit zu Beginn der Umsetzung zwischen Micelle und Reagens bewirken, und die besonders für den Fall berücksichtigt werden müssen, dass die Flüssigkeit ohne nachfolgende Umsetzung mit der Micelle nur in die Innenräume der Fasern eindringt, soll hier nicht eingegangen werden. Man vgl. dazu J. R. Katz in Hess, Chemie der Cellulose, S. 657f. [2]) K. Hess, C. Trogus, N. Lubitsch u. L. Akim, Koll. Z. **51**, 89. 1930.

der Faserachse angeordneten Micellarreihen schräg zur Faserachse stellen, während der Raum zwischen ihnen mit Flüssigkeit angefüllt wird.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Änderungen des Bodenkörpers während der Reaktion durch die Einflüsse, die man mit dem Quellungsbegriff in Zusammenhang zu bringen pflegt, vielgestaltig sein können, so dass kaum erwartet werden kann, die für die Änderungen massgebenden Grössen O und D unmittelbar in jedem Zeitpunkt der Reaktion festzulegen. Eine allgemeine quantitative Beherrschung von Cellulosereaktionen ist daher nicht möglich, man muss sich im wesentlichen auf qualitative Aussagen beschränken.

Nur in besonders günstigen Fällen lassen sich über M quantitative Aussagen machen. Das ist z. B. der Fall, wenn man in der Gleichung (2) auf S. 163 die Momentankonzentration durch hohe Konzentration oder durch ein grosses Flottenverhältnis praktisch konstant hält. Dann wird $M = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{k}$. Zeigt die Beobachtung, dass die Umsatzgeschwindigkeit von der Zeit unabhängig ist, so ist zu folgern, dass M während der Reaktion konstant bleibt, da für konstantes M diese Gleichung in die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k'$ übergeht. Die oben angeführten Versuche von D. Krüger und Nadai zeigen jedoch, dass im allgemeinen M eine Funktion von der Konzentration und der Zeit ist.

D. Versuchsergebnisse[1]).

Bemerkungen zur Versuchsführung.

Da unter den gegebenen Verhältnissen die Feststellung der Gültigkeit oder Ungültigkeit einer kinetischen Formel keine Entscheidung über die Reaktionsweise (heterogen oder quasihomogen) erlaubt, haben wir zur Bestimmung des Reaktionsortes in allen Fällen den Reaktionsverlauf röntgenographisch verfolgt. Um den Einfluss der Fasermorphologie auf den Reaktionsablauf kennenzulernen, wurden gelegentlich auch morphologisch-mikroskopische Untersuchungen der Fasern während der Reaktion durchgeführt.

[1]) Bezüglich der präparativen Angaben beschränken wir uns in der vorliegenden Mitteilung auf das äusserst Notwendige. Die ausführlichen Mitteilungen des präparativen Teils erfolgen an anderem Orte. Bei der Durchführung der Versuche sind wir von den Herren W. Osswald, W. Schön, M. G. Abd el Shahid, H. J. Engelbrecht und F. Thilo in dankenswerter Weise unterstützt worden; vgl. dazu F. Thilo, Diss., Universität Berlin 1930. M. G. Abd el Shahid, Diss., Universität Berlin 1930 und H. J. Engelbrecht, Diss., Universität Berlin 1931.

In der Auswertung der analytischen Ergebnisse besteht insofern eine Schwierigkeit, als bei Cellulosereaktionen Nebenreaktionen in Frage kommen, die in einer Zerstörung der Cellulose oder ihrer Derivate bestehen. So ist bekannt, dass bei der sauren Acetylierung von Cellulose infolge von Acetolyse Abbauprodukte wie Cellobiose- und Glucoseacetat entstehen, die neben dem Hauptprodukt namentlich in kleinen Mengen analytisch schwer erfassbar sind, und die leicht Anlass zu einem falschen Bild des Acetylierungsvorgangs geben können. Ist z. B. die Zerstörungsgeschwindigkeit gegenüber der in Frage stehenden Reaktionsgeschwindigkeit gross, so erhält man stark verunreinigte Präparate, deren Analyse nur in Verbindung einer eingehenden präparativen Untersuchung des Bodenkörpers (Fraktionierung) Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Reaktion gestattet.

Die messbare Entstehungsgeschwindigkeit z. B. eines bestimmten Derivates der Cellulose wird demnach nicht nur eine Funktion von R, O und D, sondern auch der Zerstörungsgeschwindigkeit Z sein. Unter diesen Verhältnissen ergeben sich bei Cellulosereaktionen in Ergänzung der auf S. 160 wiedergegebenen Zusammenstellung bei Annahme etwa gleicher Oberflächenverhältnisse folgende Möglichkeiten.

Tabelle 3.

Reaktionstypus	R	D	Z
Oberflächenreaktion	Beliebig gross	Null	Null
Topochemisch-heterogene Reaktion	Gross	Klein	"
Topochemisch-permutoide Reaktion	Klein	Gross	"
Mischreaktion	Beliebig gross	Beliebig gross	Beliebig gross
Abbaureaktion	Null	" "	" "

Diese für Cellulosereaktionen besonderen Umstände machen es notwendig, sowohl in der Auswahl der Methoden als auch in der Wahl der zu untersuchenden Cellulosereaktion vorsichtig zu sein und Z durch die Wahl der Versuchsbedingungen möglichst klein zu halten.

Für die Bewertung der Röntgenergebnisse muss noch berücksichtigt werden, dass die Reaktionsprodukte nicht in der Reaktionsflüssigkeit untersucht wurden. Die Fasern wurden nach der Reaktion ausgewaschen und bei den Veresterungsreaktionen durch Kochen mit Lösungsmitteln stabilisiert. Vergleichende Versuche zeigten, dass durch diese Nachbehandlungsoperationen die aus den Röntgenversuchen gezogenen Folgerungen über den Reaktionstyp nicht berührt werden.

I. Kinetische Messungen.

In Fig. 1 bis 7 ist der zeitliche Verlauf einer Anzahl von Cellulosereaktionen wiedergegeben.

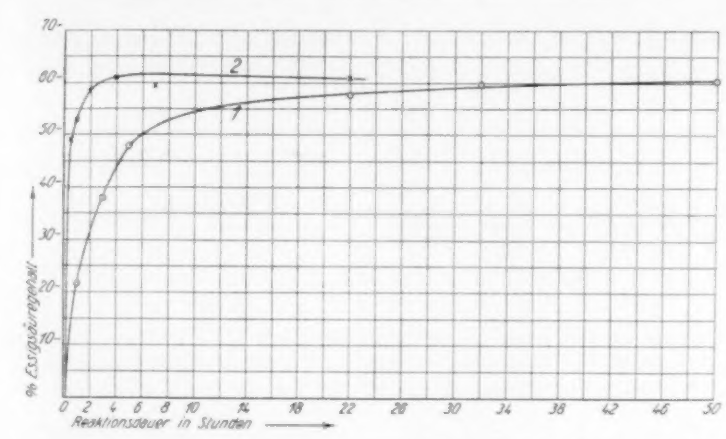


Fig. 1. Acetylierung bei Gegenwart von Kaliumacetat. Versuchsbedingungen: 1 Gewichtsteil Fasern (Kurve 1 natürliche Ramie, Kurve 2 mercerisierte Ramie), 12 Gewichtsteile Kaliumacetat, 40 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid, 10 Gewichtsteile Eisessig. Siedetemperatur.

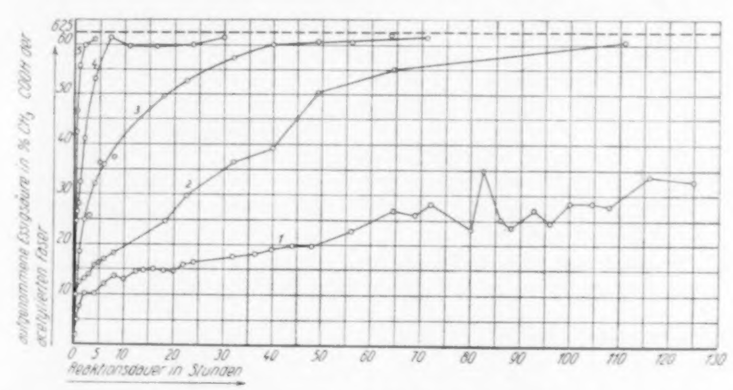


Fig. 2. Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure (Schwefelsäure). Versuchsbedingungen vgl. Tabelle 4. 55°.

Einfluss der Faservorbehandlung: Kurve 2 in Fig. 2 entspricht der Acetylierung einer in üblicher Weise gereinigten Ramiefaser, und Kurve 3 in Fig. 2 der Acetylierung desselben Ramiepräparats unter denselben Acetylierungsbedingungen nach einer Vorbehandlung mit alkalischer Kupferlösung[1]), während der die Faserdicke infolge Volumenvermehrung auf 500% vergrössert war und auch nach der Entfernung des Kupfers noch um 40% gegenüber der ursprünglichen Faser vergrössert blieb. Der Reaktionsablauf in der vorbehandelten Faser ist wesentlich gleichmässiger als bei der nichtvorbehandelten Faser.

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **145**, 416. 1929.

Tabelle 4. Zusammensetzung der flüssigen Phase, entsprechend den Anfangskonzentrationen der in Fig. 2, Kurve 1 bis 5, wiedergegebenen Versuche.

Nr. der Kurve in Fig. 2	Schwefelsäure		Entsprechend Sulfo-essigsäure Gewichtsproz.	Benzol Gewichts-prozent	Essigsäureanhydrid	
	Gewichts-prozent	Mol / $1\,C_6H_{10}O_5$			Gewichts-prozent	Mol / $1\,C_6H_{10}O_5$
1	0·007	0·00413	0·010	75	25	14·3
2	0·014	0·00826	0·020	75	25	14·3
3	0·014	0·00826	0·020	75	25	14·3
4	0·139	0·0826	0·198	75	25	14·2
5	0·414	0·2478	0·593	75	25	14·2

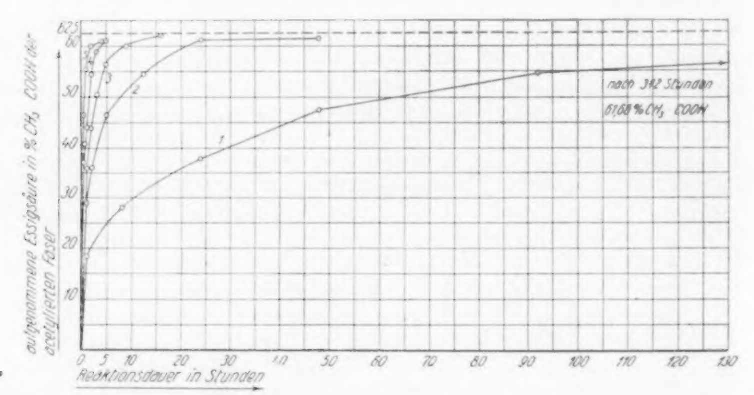


Fig. 2a. Einfluss der Reaktionstemperatur. Kurve 1 bei 0°, Kurve 2 bei 25°, Kurve 3 bei 35°, Kurve 4 bei 45°, Kurve 5 bei 55°. Die übrigen Reaktionsbedingungen entsprechen Tabelle 4, Nr. 5.

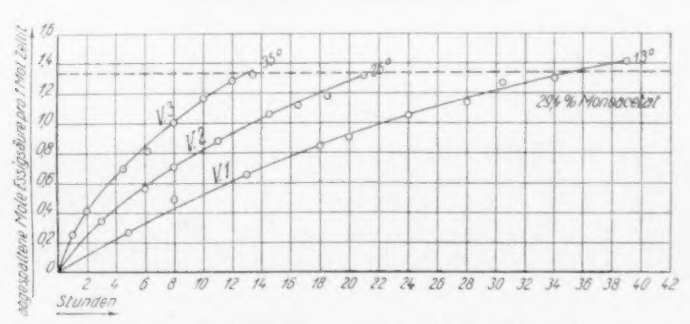


Fig. 3. Verseifung von acetonlöslicher Acetylcellulose (Cellit) mit einem Gemisch aus Dioxan-Methanol-Wasser-Ammoniak (2 : 0·75 : 0·75 Volumenteile; 2·2 norm. NH_3). Cellitkonzentration 2%. Reaktionstemperatur 13°, 26° und 35°.

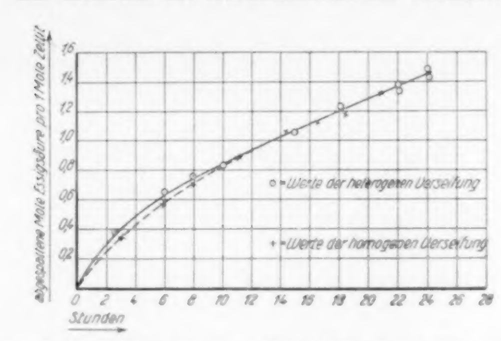


Fig. 3a. Vergleich der Cellitverseifung im kolloidflüssigen und heterogenen System. Bei der heterogen durchgeführten Verseifung ist Dioxan durch Methanol ersetzt. Versuchsbedingungen wie bei Fig. 3. Reaktionstemperatur 18°.

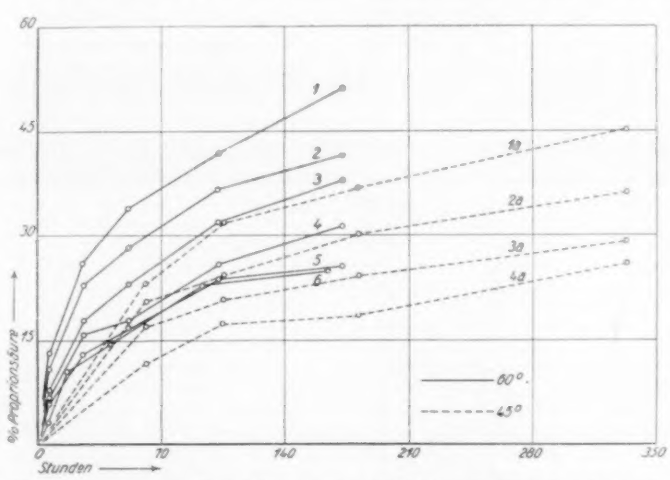


Fig. 4. Veresterung von Ramiefasern (natürlich) mit Propionsäure durch Einwirkung von Propionsäure bei Gegenwart von Chloressigsäure und Chloressigsäureanhydrid[1]). Versuchsbedingungen vgl. Tabelle 5. In Tabelle 5 sind die auf 1 Gewichtsteil Ramie angewandten Gewichtsteile der übrigen Reaktionsteilnehmer zusammengestellt.

Tabelle 5. **Zusammensetzung der flüssigen Phase bei der Veresterung von Ramie mit Propionsäure.**

Chloressigsäure	1	1	1	1	1
Chloressigsäureanhydrid	18	18	18	9	9
Propionsäure	24	12	8	12	6
Entspricht in Fig. 4 Kurve	1	2	3	4	5 und 6

[1]) In Anlehnung an D. R. P. 516250 (Chem. Ztrblt. **1931**, I, 2140).

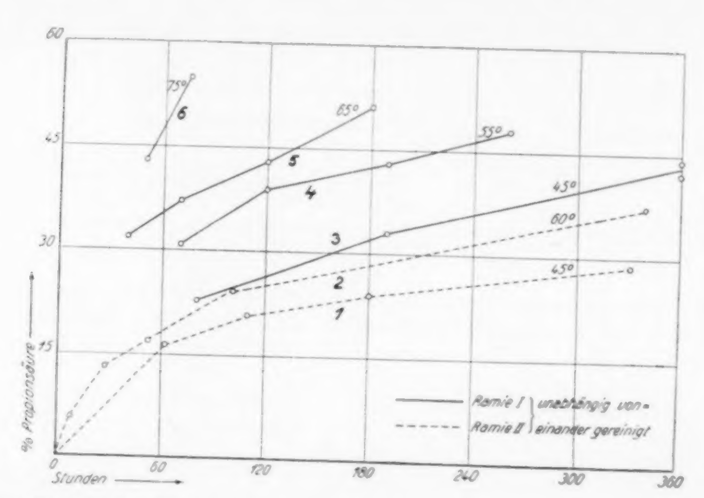


Fig. 4a. Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Veresterung mit Propionsäure. Temperatur entsprechend den Angaben in der Figur. Reaktionsbedingungen sonst wie Tabelle 5, Kurve 1.

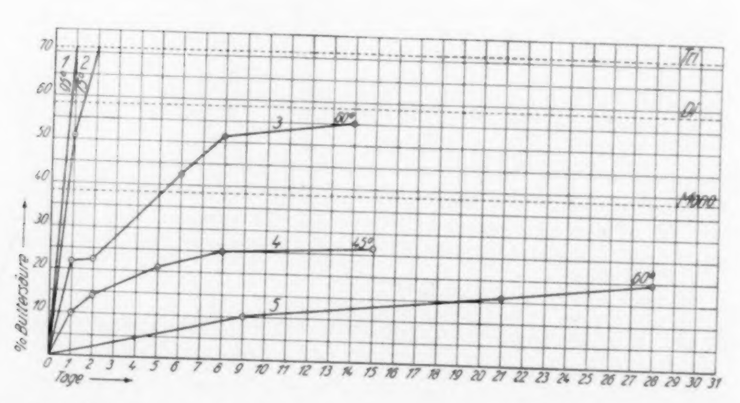


Fig. 5. Veresterung von Ramiefasern (natürlich) mit Buttersäure. Versuchsbedingungen: 1 Gewichtsteil Fasern (natürliche Ramie), 1 Gewichtsteil Chloressigsäure, 12 Gewichtsteile Chloressigsäureanhydrid, 8 Gewichtsteile Buttersäure.

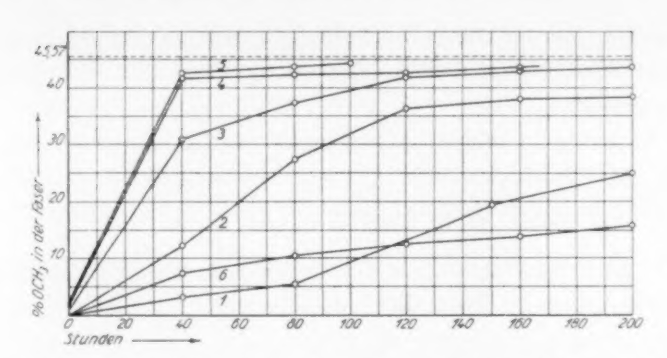


Fig. 6. Methylierung natürlicher Ramiefasern mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Natronlauge. Versuchsbedingungen: Zutropfgeschwindigkeit des Dimethylsulfats 1 cm³/Stunde; Rührgeschwindigkeit 270 Touren/Minute. 2 g Fasern, 200 cm³ Lauge. Laugenkonzentration: 1. Kurve 13 %, 2. Kurve 18 %, 3. Kurve 25 %, 4. Kurve 35 %, 5. Kurve 45 %, 6. Kurve 7 % $NaOH$.

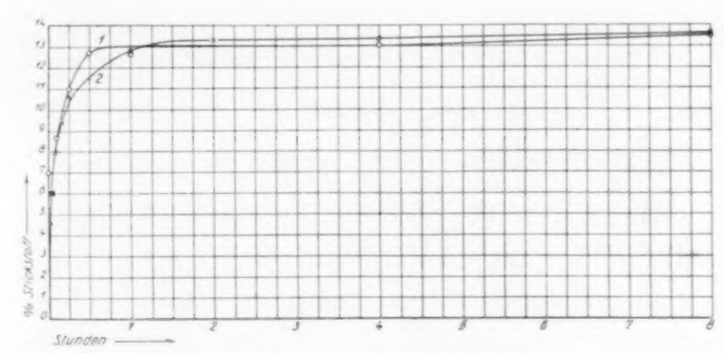


Fig. 7. Nitrierung von Ramiefasern (Kurve 1 natürlich, Kurve 2 mercerisiert) mit Schwefelsäure-Salpetersäure. Nitrierbedingungen: 1 Volumenteil HNO_3 ($d_{15} = 1{\cdot}52$), 2 Volumenteile H_2SO_4 ($d_{15} = 1{\cdot}8415$). Reaktionstemperatur 18°. 1 g Faser in 100 cm³ Nitriersäure.

Zur rechnerischen Behandlung der Reaktionskurven kann man von Gleichung (2), S. 163, ausgehen. Da in allen Fällen die Reaktion bei so hoher Konzentration der reagierenden Komponente in der flüssigen Phase durchgeführt wurde, dass die Konzentration momentan praktisch konstant bleibt, ergibt sich

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot M. \tag{3}$$

Der Verlauf der Kurven in Fig. 1 bis 7 zeigt, dass M variabel ist.

Unter teilweiser Berücksichtigung der in Tabelle 2 zusammengefassten Erfahrungen anderer Autoren wurden für M folgende Annahmen geprüft:

1. M ist proportional der Anzahl nichtumgesetzter Hydroxylgruppen im Bodenkörper. (Formal monomolekulare Reaktion, $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$, Spalte II in Tabelle 6a bis 6q.)

2. M ist proportional dem Quadrat der Anzahl nicht umgesetzter Hydroxylgruppen im Bodenkörper. (Formal bimolekulare Reaktion, $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$, Spalte III in Tabelle 6a bis 6q.)

3. M enthält die Änderung der reagierenden Oberfläche während der Reaktion. Die reagierende Oberfläche ist der $^2/_3$-Potenz der noch nicht umgesetzten Hydroxylgruppen im Bodenkörper proportional. $\left(\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{2/3}\right.$, Spalte V in Tabelle 6q.$\left.\right)$

4. M ist proportional der Anzahl nicht umgesetzter Hydroxylgruppen im Bodenkörper sowie der linearen Diffusionsgeschwindigkeit. $\left(\frac{dl}{dt} = k \cdot \frac{1}{l};\ \frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot \frac{1}{l}\right.$, Spalte I in Tabelle 6a bis 6q.$\left.\right)$

5. M ist entsprechend 3. proportional der reagierenden Oberfläche und der linearen Diffusionsgeschwindigkeit. $\left(\frac{dl}{dt} = k \cdot \frac{1}{l};\ \frac{dx}{dt} = k(a-x)^{2/3} \cdot \frac{1}{l}\right.$, Spalte VI in Tabelle 6q.$\left.\right)$

6. M ist proportional dem Quadrat der Anzahl nicht umgesetzter Hydroxylgruppen im Bodenkörper und der linearen Diffusionsgeschwindigkeit. $\left(\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \cdot \frac{1}{l}\right.$, Spalte IV in Tabelle 6q.$\left.\right)$

In allen Fällen bedeutet a die Anzahl Hydroxylgruppen im Bodenkörper zu Beginn der Reaktion, x die zur Zeit t umgesetzte Anzahl Hydroxylgruppen, l den Diffusionsweg zur Zeit t.

In den Tabellen 6a bis 6q sind die unter diesen Voraussetzungen ermittelten Werte für k vergleichsweise zusammengestellt. Aus den Tabellen geht hervor, dass Gleichungen, die die lineare Diffusionsgeschwindigkeit enthalten, den Verlauf der Umsetzung einigermassen befriedigend wiedergeben können, zumal wenn man berücksichtigt, dass es sich um Bodenkörperreaktionen handelt, bei denen Störungen oft unvermeidlich sind, und wenn man von den unsicheren Werten zu Beginn und am Ende der Reaktion absieht. In einigen Fällen

scheint auch die monomolekulare bzw. bimolekulare Gleichung erfüllt. Eine endgültige Entscheidung über den Reaktionstyp lässt sich daher aus der rechnerischen Auswertung der Geschwindigkeitskurven nicht treffen.

In Tabelle 6r sind schliesslich die für die Verseifung von Cellit mit Ammoniak errechneten k-Werte zusammengestellt. Dabei wurde die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$ benutzt, in der a die zu Beginn der Reaktion im Lösungsvolumen anwesenden Acetylgruppen, b die Anfangskonzentration von Ammoniak und x die zur Zeit t abgespaltene Anzahl Acetylgruppen bzw. die Anzahl verbrauchter Ammoniakmoleküle bedeuten.

Aus der Tabelle 6r geht hervor, dass die errechneten k-Werte im allgemeinen mit der Zeit abfallen. Die Verseifung bei 13° ergibt indessen gute Konstanz. Bei Einführung der linearen Diffusionsgeschwindigkeit in die Gleichung werden stark ansteigende Werte für k erhalten. Da aus Fig. 3a hervorgeht, dass die heterogen durchgeführte Verseifung den gleichen Verlauf zeigt wie die im kolloid-

Tabelle 6a. Acetylierung bei Gegenwart von Kaliumacetat (Fig. 1, Kurve 1).

t in Stunden	$k \cdot 10^3$		
	I	II	III
1	117	117	16
3	157	90	15
5	200	89	20
22	178	38	14
32	192	34	18
50	80	25	19

Tabelle 6b. Acetylierung bei Gegenwart von Kaliumacetat (Fig. 1, Kurve 2).

t in Stunden	$k \cdot 10^3$		
	I	II	III
0·5	684	967	221
1	617	617	169
2	722	512	255
4	696	348	320
7	411	155	86
22	299	56	58

flüssigen Zustand durchgeführte, dürfte auch hier eine Gültigkeit der Gleichung der bimolekularen Reaktion (wie im Falle der bei 13° durchgeführten Verseifung im kolloidflüssigen System) eine Folgerung für den Reaktionstypus kaum zulassen.

Tabelle 6c. Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure (Fig. 2, Kurve 1).

t in Std.	$k \cdot 10^3$			t in Std.	$k \cdot 10^3$		
	I	II	III		I	II	III
1	218	218	40	64·5	189	23	3
2	315	198	29	68	177	21	3
4	240	120	15	72	187	22	3
6	221	90	12	80	139	15	2
8	220	78	10	82·5	256	28	4
10	188	60	7	86	148	16	2
12·5	186	53	7	88	135	14	2
14	177	47	6	92·75	158	16	2·4
16	171	43	5	96	135	13	2·0
18	158	37	5	100	130	13	2·3
20	148	33	4	104·5	129	12	2·2
22	161	34	4	108	151	14	2·2
24	159	33	4	116	204	18	3·0
32	150	27	3	125	184	16	2·6
36·5	148	25	3	132	166	14	2·2
40	149	24	3	140	188	15	2·5
44	149	22	3	145	253	21	3·8
48	142	20	2	150	290	23	4·5
56	161	21	3				

Tabelle 6d. Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure (Fig. 2, Kurve 2).

t in Stunden	$k \cdot 10^4$		
	I	II	III
0·25	579	1160	147
0·5	603	852	112
1	561	561	74
2	427	302	160
3	365	212	28
4	378	189	25
5	351	157	21
6	336	137	18
8	316	112	15
18·25	316	74	8
22·5	374	79	12
32	447	62	13
40	459	72	12
49·25	742	106	25
64·5	956	119	34
111	1195	116	83

Tabelle 6e.

Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure (Fig. 2, Kurve 3).

t in Minuten	$k \cdot 10^4$		
	I	II	III
15	16	4·3	0·5
30	33	6·1	0·8
60	117	15·1	2·1
120	124	11·6	1·5
180	108	8·1	1·1
240	129	8·3	1·3
300	143	8·3	1·3
360	128	6·8	1·1
480	119	5·4	0·9
1080	154	4·7	1·1
1350	164	4·5	1·2
1920	162	3·7	1·2
2430	239	4·9	3·1
2955	236	4·3	3·3
3360	221	3·8	2·9
3840	282	4·6	7·7
4260	235	3·6	4·2

Tabelle 6f.

Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure (Fig. 2, Kurve 4).

t in Minuten	$k \cdot 10^4$		
	I	II	III
0·5	634	898	118
3	441	254	34
10	340	107	14
20	329	74	9
30	276	50	7
45	245	36	5
60	264	34	4
120	292	26	4
240	403	26	7
435	757	36	4
660	437	17	10
960	362	11	6
1425	321	8	5
1800	347	8	8

Tabelle 6g. Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure (Fig. 2, Kurve 5).

t in Minuten	$k \cdot 10^3$		
	I	II	III
0·5	129	183	25
1	107	107	15
5	87	38	6
15	87	22	4
30	77	14	2
60	96	12	4
120	103	9	5
240	87	5	4

Tabelle 6h. Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure bei 0° (Fig. 2a, Kurve 1).

t in Stunden	$k \cdot 10^4$		
	I	II	III
1	934	934	128
8	581	205	30
24	553	113	19
48	637	91	19
92	729	70	23
144	752	62	26
190	823	59	35

Tabelle 6i. Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure bei 25° (Fig. 2a, Kurve 2).

t in Stunden	$k \cdot 10^3$		
	I	II	III
1	173	173	26
2	174	123	20
5	189	84	13
12·5	194	55	16
24	283	57	57
48	218	31	35

Tabelle 6k. Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure bei 35° (Fig. 2a, Kurve 3).

t in Stunden	$k \cdot 10^3$		
	I	II	III
1	245	245	41
2	193	135	29
3	304	175	42
5	353	158	56
9	379	126	76
16	442	110	195

Tabelle 6l.

Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure bei 45° (Fig. 2a, Kurve 4).

t in Stunden	$k \cdot 10^3$		
	I	II	III
0·5	309	522	88
1	373	373	73
2	487	345	105
3	597	344	177
5	644	248	288
7	639	241	378

Tabelle 6m.

Propionylierung (Fig. 5, Kurve 60°).

t in Stunden	$k \cdot 10^4$		
	I	II	III
8	69	24·4	3·1
28	85	16	2·1
52	89	12·4	1·6
102	110	10·9	1·5
338	112	6·1	0·9

Tabelle 6n.

Propionylierung (Fig. 5, Kurve 45°).

t in Stunden	$k \cdot 10^4$		
	I	II	III
62	82	10	1·3
111	79	79	1·0
182	78	58	0·8
332	73	43	0·6

Tabelle 6o.

Butyrylierung (Fig. 5, Kurve 5).

Zeit in Tagen	$k \cdot 10^4$		
	I	II	III
1	334	334	42
2	348	246	30
5	368	165	21
8	326	116	15
15	258	66	9

Tabelle 6p. Nitrierung (Fig. 7, Kurve 1).

t in Minuten	$k \cdot 10^3$		
	I	II	III
1	186	186	28
2	104	73	10
5	122	54	10
15	119	30	6
30	140	25	8
60	95	12	4
240	55	3	1
480	52	2	1

Tabelle 6q. Nitrierung (Fig. 7, Kurve 2).

t in Minuten	$k \cdot 10^3$					
	I	II	III	IV	V	VI
1	101	101	14	14	198	198
2	103	73	11	15	141	199
5	95	42	6	15	80	179
10	100	31	5	18	67	213
15	108	27	5	21	48	188
30	93	17	4	22	28	157
60	102	13	4	36	20	156
120	86	7	3	38	11	125
240	63	4	2	29	5	90
480	56	2	1	23	3	74

Tabelle 6r. Verseifung von gelöster Acetylcellulose. Zusammenfassung der Werte für k.

Wert der Konstanten $k \cdot 0{\cdot}4343 \cdot 10^{-7}$ bei			Anfangskonzentration		$\frac{\text{Volumenteil } CH_3OH}{\text{Volumenteil } H_2O}$
13°	26°	35°	norm. NH_3	Cellit in Proz.	
—	21—17—35	—	0·7	2	1 : 1
—	20—17	35—27	1·4	2	1 : 1
8·4	18—13	38—21	2·2	2	1 : 1
—	13—10	—	2·2	2	1 : 1
—	11—9·8—14	—	2·2	4	1 : 1
—	27—17·5	—	2·2	2	1 : 2
—	14—10·5	—	2·2	2	1 : $^2/_3$

II. Röntgenographische Untersuchung.

Einen Einblick in den Mechanismus der den Kurven in den Fig. 1 bis 7 zugrunde liegenden Reaktionen ermöglicht die parallel mit der kinetischen Messung durchgeführte röntgenographische Untersuchung des Bodenkörpers in den verschiedenen Reaktionsstadien.

a) Acetylierung bei Gegenwart von Kaliumacetat [Bildung von Acetylcellulose II[1])].

In Fig. 8 sind die Röntgenaufnahmen (ausgeblendeter Äquator, Verschiebekamera) in Abhängigkeit vom Essigsäuregehalt bei Verwendung natürlicher Ramiefasern wiedergegeben (vgl. dazu Tabelle 7) und

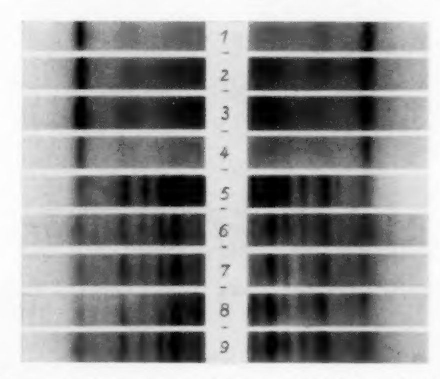


Fig. 8. Röntgenbild und Essigsäureaufnahme (Tabelle 7) bei Acetylierung von natürlicher Ramie in Gegenwart von Kaliumacetat[2]).

Tabelle 7. Abhängigkeit des Röntgenbildes vom Essigsäuregehalt (natürliche Cellulose).

Entspricht in Fig. 8 Streifen Nr.	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in Prozent	Röntgenergebnis
1	2	43·22	Natürliche Cellulose
2	3	41·01	Desgl.
3	4	43·52	Desgl.
4	5	49·23	Natürliche Cellulose und schwache Andeutung der Interferenzen A_0, A_1, A_2 der Acetylcellulose II
5	20	53·28	Acetylcellulose II. Interferenzen von natürlicher Cellulose kaum erkennbar
6	24	54·21	Acetylcellulose II
7	29	54·85	Desgl.
8	48	56·60	Desgl.
9	50	57·78	Desgl.

[1]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 161. 1929. **7**, 10. 1930. **9**, 161. 1930. [2]) In diesem Falle wurde die Reaktion an Ramiefasern im gespannten Zustand durchgeführt.

in Fig. 9 (vgl. dazu Tabelle 8) die Röntgenaufnahmen partiell acetylierter Fasern bei Verwendung mercerisierter Ramie. Fig. 11 bis 14 sind Vollaufnahmen für die charakteristischen Acetylierungsstufen, die

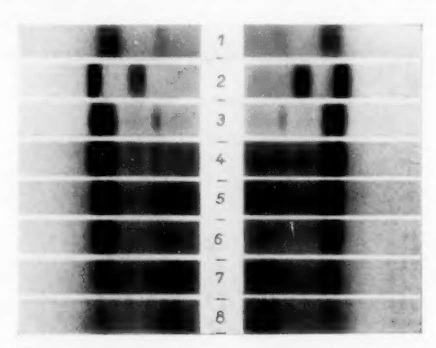


Fig. 9. Wie Fig. 8 bei Verwendung mercerisierter Ramie (Tabelle 8).

Tabelle 8. Abhängigkeit des Röntgenbildes vom Essigsäuregehalt (Hydratcellulose).

Entspricht in Fig. 9 Streifen Nr.	Zeit in Minuten	Essigsäuregehalt in Prozent	Röntgenergebnis
1	—	—	Hydratcellulose (Ramie) zum Vergleich
2	—	—	Natürliche Ramie zum Vergleich
3	60	18·68	Hydratcellulose. Andeutung der Interferenzen natürlicher Cellulose[1]
4	90	24·15	Desgl.
5	120	29·87	Desgl.
6	240	42·45	Desgl.
7	360	51·10	Acetylcellulose II, Celluloseinterferenzen schwach erkennbar
8	420	51·88	Acetylcellulose II, Celluloseinterferenzen schlecht erkennbar

mit der in Fig. 10 wiedergegebenen Aufnahme des Ausgangsmaterials (mercerisierte Ramie, gleiche Aufnahmebedingungen) zu vergleichen sind. Fig. 11 entspricht einer Essigsäureaufnahme von 34·8% CH_3COOH, Fig. 12 von 51·9%, Fig. 13 von 55·0% und Fig. 14 von 60·8%.

[1]) Zurückzuführen auf Reversion Hydratcellulose ⇄ natürliche Cellulose (vgl. dazu Anm. 2, S. 211).

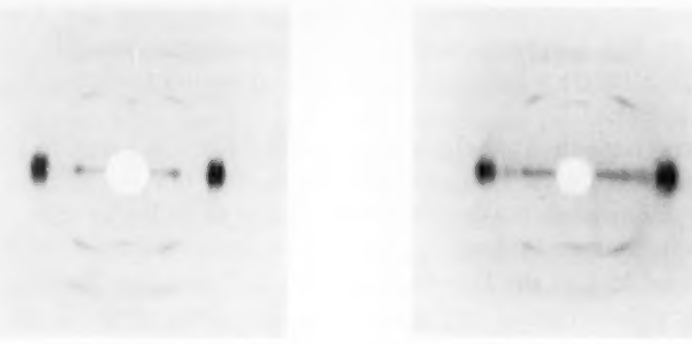


Fig. 10. Röntgenfaserdiagramm mercerisierter Ramie (Ausgangsmaterial), zum Vergleich.

Fig. 11. 34·8% CH_3COOH.

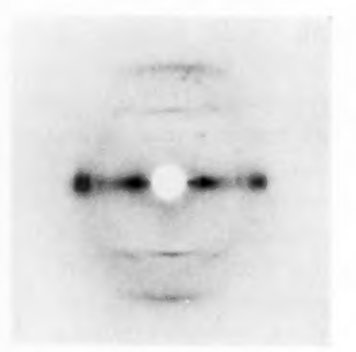


Fig. 12. 51·9% CH_3COOH.

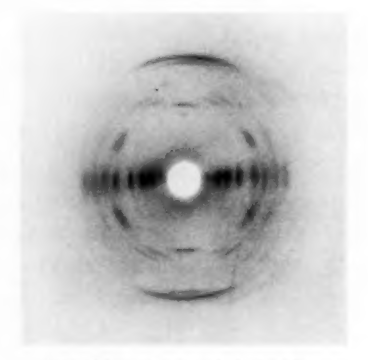


Fig. 13. 55·0% CH_3COOH.

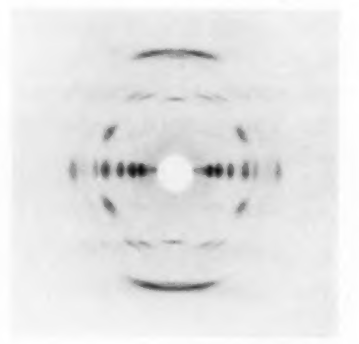


Fig. 14. 60·8% CH_3COOH.

Fig. 11 bis 14. Röntgenfaserdiagramme partiell acetylierter Ramie (Kaliumacetatverfahren, mercerisierte Ramie).

Die Röntgendiagramme der dem Steilanstieg der Kurven 1 und 2 in Fig. 1 entsprechenden Acetylierungsprodukte (bis zu etwa 43% CH_3COOH) zeigen nur die Interferenzen der Cellulose bzw. der Hydratcellulose.

Im schwach ansteigenden Ast der Kurven 1 und 2 in Fig. 1, d. h. von etwa 52% Essigsäuregehalt ab, sind nur die Interferenzen des Reaktionsprodukts der Triacetylcellulose II zu beobachten. Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass einerseits das Intervall der Acetylaufnahme, in dem die Interferenzen von Cellulose und Triacetylcellulose II nebeneinander auftreten, eng ist (von etwa 43 bis 53% CH_3COOH), und dass andererseits neben den Interferenzen dieser beiden Verbindungen keine weiteren Interferenzen mehr erkennbar sind.

Die Beobachtung, dass trotz Acetylaufnahme im Röntgenbild zunächst nur Celluloseinterferenzen erkennbar sind, könnten dadurch bedingt sein, dass die Cellulosefaser neben kristallinen Anteilen „amorphe", im Röntgenbild nicht in Erscheinung tretende Cellulose enthält, die bei der Acetylierung zuerst reagiert und in amorphe, röntgenographisch ebenfalls unsichtbare Acetylcellulose übergeht. Das ist indessen wenig wahrscheinlich, da dann sehr beträchtliche Anteile einer derartigen amorphen Cellulose vorhanden sein müssten (über 50%, vgl. Tabelle 21, S. 216/217), die im Röntgenbild wohl kaum übersehen werden dürften (Auftreten „amorpher Ringe", vgl. demgegenüber Fig. 14). Ausserdem sollte dann erwartet werden, dass die Interferenzen der Cellulose nach Intensität und Schärfe erhalten bleiben.

Man beobachtet aber, dass mit steigendem Essigsäuregehalt im Gebiet des Steilanstiegs von etwa 30% Essigsäuregehalt an die Intensität der Celluloseinterferenzen abnimmt, ohne dass zunächst neue Interferenzen auftreten. Von etwa 43% Essigsäuregehalt an treten neben den Celluloseinterferenzen unscharfe Interferenzen der Triacetylcellulose II auf, die von etwa 52% Essigsäuregehalt an allein vorhanden sind, und von da ab bis zu etwa 55% Essigsäure schärfer werden. Über einen Essigsäuregehalt von 55% hinaus erkennt man keine wesentlichen Änderungen an den Interferenzflecken mehr (vgl. Fig. 8 und 9).

Würde die Faser für das Reaktionsmedium so durchlässig sein, dass die Reaktion an allen Reaktionsorten gleichzeitig einsetzen kann, d. h. würde sich die Acetylierung im Sinne permutoider Reaktionsweise

quasi homogen vollziehen, so sollten Stadien der unvollständigen Acetylierung erwartet werden, in denen die Aufnahme von Acetylgruppen so ungleichförmig erfolgt ist, dass noch keine reflexionsfähigen Netzebenen ausgebildet sind[1]). Die Reihe der Präparate von 0 bis 62·5 % Essigsäuregehalt sollte dann in einem sehr breiten Intervall Diagramme aufweisen, wie sie für Stoffe von amorphem Charakter typisch sind. Diagramme von derartigem Charakter werden aber im ganzen Reaktionsbereich nicht beobachtet. Da vielmehr bis zu hohen Essigsäuregehalten Interferenzen der Cellulose allein oder nur neben denen von Triacetylcellulose auftreten, chemisch unangegriffene, gittermässig geordnete Cellulose also noch bei hohen Umsatzquoten vorhanden ist, muss die Möglichkeit einer permutoiden Reaktionsweise ausscheiden.

Die gesamten Änderungen im Röntgenbild mit zunehmendem Essigsäuregehalt finden in folgender Vorstellung vom Reaktionsverlauf ihre zwanglose Erklärung. Die Reaktion beginnt an der Oberfläche der Cellulosemicelle und schreitet netzebenenweise in das Micellinnere fort. Dabei nimmt die Anzahl reflexionsfähiger Netzebenen der Cellulose im Micell stetig ab und die der Acetylcellulose stetig zu. Ein derartiger Reaktionsverlauf sollte im Röntgenbild dadurch erkennbar sein, dass die Breite der Celluloseinterferenzen von dem Punkte ab schnell zunimmt, von dem die Anzahl der reflektierenden Netzebenen der Cellulose so klein wird, dass sie sich in einer Linienverbreiterung äussert. Gleichzeitig muss die Intensität der Celluloselinien stark abnehmen. Die Interferenzen verschwinden, wenn die Anzahl der Cellulosenetzebenen so klein wird, dass sie zur Ausbildung von Reflexen nicht mehr genügt. Umgekehrt werden Interferenzen der Acetylcellulose erst dann auftreten, wenn sich eine zur Ausbildung von Interferenzen genügende Anzahl von Netzebenen der Triacetylcellulose ausgebildet hat.

Die Tatsache, dass in einem Faserpräparat etwa 67 bis 69 Gewichtsproz. Acetylcellulose enthalten sein können (vgl. Tabelle 21, S. 216/217), ohne dass sie im Röntgenbild in Erscheinung treten, findet ihre Erklärung in dem grossen Verhältnis von Micelloberfläche : Micellmasse. Nach den bekannten Schätzungen der Micellgrösse von Cellulosefasern liegen etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ der gesamten Micellmasse an der Oberfläche der Micelle. Aus diesen Schätzungen ergibt sich, dass bei vollständiger Acetylierung der Oberfläche 33 bis 50 % der Cellulose

[1]) Gitterstörungen.

in Acetylcellulose übergehen kann, die in nicht reflexionsfähiger Form vorliegt, der röntgenographischen Untersuchung also entgehen können. Da man aus der geschätzten Breite der Micelle folgern muss, dass etwa 8 bis 10 Netzebenen nebeneinanderliegen, wird bei Besetzung der Oberfläche ein im Verhältnis zur ursprünglichen Kristallitmasse kleiner Kern zurückbleiben, der 6 bis 10 Netzebenen der Cellulose enthält, die zur Ausbildung von Interferenzen noch genügen.

Ist die Micelloberfläche vollkommen umgesetzt, so folgt die nächstinnen gelegene Moleküllage, nach deren Umsetzung beim Zugrundelegen der angenommenen Micelldimensionen 75% der Cellulosemasse des Kristallits umgesetzt sind, während der innere Kern immer noch aus 4 bis 8 Netzebenen nicht umgesetzter Cellulose besteht, d. h. die entstandene Acetylcellulose dürfte zur Ausbildung von scharfen Reflexen nicht oder kaum Veranlassung geben, die Cellulose dazu aber immer noch in der Lage sein.

Bei dieser Art der Umsetzung ist zu erwarten, dass von einem bestimmten Punkte des Reaktionsfortschritts an eine verhältnismässig geringe Zunahme des Acetylgehalts dazu Veranlassung geben kann, dass Interferenzen der gebildeten Triacetylcellulose sprungweise auftreten, während die der Cellulose entsprechenden Interferenzen verschwinden.

Dieses Bild des Reaktionsverlaufs entspricht qualitativ weitgehend den gefundenen Verhältnissen (vgl. Fig. 8 bis 14 sowie Tabelle 8 und 9). Indessen deuten unsere Zahlen darauf hin, dass die oben angenommene Kristallitgrösse wahrscheinlich zu klein ist (vgl. S. 219). Das vorliegende Versuchsmaterial reicht noch nicht aus, um im Rahmen der gegebenen Vorstellungen aus der Änderung der Röntgenbilder und der Acetylaufnahme die wahre Kristallitgrösse zu ermitteln. Grundsätzlich ist hierdurch ein Weg zur Ermittlung der Kristallitgrösse gegeben.

Die entwickelte Vorstellung würde auch mit dem aus den Kurven der Fig. 1 hervorgehenden Reaktionsablauf befriedigend übereinstimmen. Im Steilanstieg der Kurven kommt eine reine Oberflächenreaktion zum Ausdruck (man vgl. z. B. Kurve 1 in Fig. 2), im schwach ansteigenden Teil eine in ihrer Geschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit geregelte Reaktion[1]).

[1]) In Übereinstimmung damit findet man oft zu Beginn der Reaktion grössere Konstanten als im weiteren Verlauf der Reaktion (vgl. Spalte 1 in Tabelle 6a bis 6q).

Die Reaktionsgeschwindigkeit im Steilanstieg würde einerseits der Momentankonzentration, andererseits der Oberfläche proportional sein:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot O \cdot \text{Konzentration}_{(\text{momentan})}. \tag{3}$$

Da infolge des grossen Überschusses an Reaktionsmedium die Momentankonzentration praktisch als konstant angesehen werden kann, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Oberfläche proportional. Da die Micelloberfläche ausserordentlich gross ist (etwa 600 m^2/cm^3), kann die Grösse in der ersten Zeit der Reaktion als konstant angesehen werden, so dass in diesem Bereich die Acetylaufnahme der Zeit proportional ist, was in Kurve 1 und 2 der Fig. 1 tatsächlich zum Ausdruck kommt. Die Kurvenkrümmung zwischen steil ansteigendem Kurvenast und schwach geneigtem Kurvenast wäre dadurch zu erklären, dass sich einerseits die Verminderung der freien Celluloseoberfläche bemerkbar macht und andererseits entsprechend dem Fortschritt der Reaktion in das Kristallitinnere die Geschwindigkeit, mit der das Reaktionsmedium an den Reaktionsort gelangt, an Einfluss gewinnt. Im schwach ansteigenden Kurventeil ist der Einfluss der Oberflächenreaktion gegenüber der Diffusion verschwunden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Gebiet massgebend von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt.

Die Beobachtung, dass in den Röntgendiagrammen partiell acetylierter Fasern entweder die Interferenzen des Reaktionsendprodukts oder die des Ausgangsmaterials bzw. beide nebeneinander vorhanden sind, stimmt mit älteren Befunden anderer Autoren[1]) insofern überein, als auch diese Interferenzen von Zwischenprodukten der Acetylierung im Sinne der Bildung von Mono- und Diacetylcellulose nicht beobachten konnten. Da man in dem breiten Intervall des Acetylgehalts von 0 bis 43% Essigsäure keine Aussage über die Acetylierungsprodukte machen kann, bleibt zunächst die Möglichkeit offen, dass in den acetylierten Schichten Mono- bzw. Diacetylcellulose enthalten ist. Da indessen in dem engen Intervall von 43 bis 53% Essigsäuregehalt, in dem sowohl die Interferenzen von Triacetylcellulose als auch die von unveränderter Cellulose nebeneinander auftreten, keine anderen Interferenzen erkennbar sind, so ist es wenig wahrscheinlich, dass diese Zwischenstufen in grösserer Menge gebildet werden. Jedenfalls schliesst das Auftreten der Interferenzen des Ausgangsmaterials bis

[1]) R. O. Herzog und G. Londberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 329. 1924.

zu so hohen Acetylgehalten eine stöchiometrische Auslegung der Acetylzahlen etwa im Sinne der Bildung von Mono- oder Diacetylcellulose aus[1]).

Dass derartige Zwischenstufen grundsätzlich nicht entstehen, ist dadurch selbstverständlich nicht ausgeschlossen. Es ist sogar wahrscheinlich, dass sie tatsächlich gebildet werden, dass sie aber so schnell durchlaufen werden, dass sie niemals in erheblicher Menge vorhanden sind[2]). Die Ursache dafür liegt darin, dass die tatsächliche chemische Acetylierungsgeschwindigkeit erheblich grösser, als die messbare Geschwindigkeit der Acetylaufnahme von Cellulosefasern ist. Am nächsten dürfte der wahren chemischen Reaktionsgeschwindigkeit die Acetylaufnahme zu Beginn der Reaktion im Gebiet der Oberflächenreaktion kommen.

Der micellar-heterogene Charakter der Reaktion gestattet es, gewisse Lösungs- und Quellungserscheinungen sowie die bekannte, mit fortschreitender Reaktion zunehmende Kristallitverlagerung auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Wenn auch nach Umsetzung der Micelloberfläche eine unverhältnismässig grosse Menge Triacetat (vgl. Tabelle 21, S. 216/217) in der Faser vorhanden ist, so dürfte die Löslichkeit dieser Schicht durch eine von dem unangegriffenen Cellulosekern ausgehende Wirkung von Grenzflächenkräften auf die umgesetzte Schicht stark beeinflusst werden. Erst, wenn durch Bildung weiterer Molekülschichten von Triacetylcellulose diese Grenzflächenkräfte auf die erste Schicht abgeschwächt sind, sind die der Triacetylcellulose eigenen Löslichkeitseigenschaften zu erwarten. Dadurch wird verständlich, dass aus partiell acetylierten Fasern mit Lösungsmitteln für Triacetylcellulose wesentlich weniger Triacetat extrahiert werden kann, als nach dem Essigsäuregehalt der Fasern zu erwarten wäre. Unterhalb von etwa 30% Essigsäuregehalt ist der extrahierbare Anteil nur sehr gering. Andererseits gelingt es bei höher acetylierten Fasern (bis etwa 50% CH_3COOH) kaum, durch Extraktion den Essigsäuregehalt des Extraktionsrückstands unter 30% CH_3COOH zu verringern. Bei dieser Betrachtungsweise erscheint es auch nicht als Zufall, dass eine mit fortschreitendem Umsatz zunehmende Faserquellung und Kristallitverlagerung erst von einer Essigsäureaufnahme von etwa 30% an beobachtet wird (vgl. dazu S. 166).

---

[1]) Literaturangaben vgl. Anm. 5, S. 158. [2]) R. Wegscheider, Monatsh. Ch. **29**, 83, 109, 233. 1908. **36**, 471. 1915.

b) Acetylierung bei Gegenwart von Sulfoessigsäure [Bildung von Acetylcellulose I[1])].

(Bearbeitet von WALTHER OSSWALD.)

Die wie oben durchgeführte Röntgenuntersuchung ergibt, dass ebenso wie im vorangehend behandelten Fall die Umbildung des Cellulosegitters in dem Sinne sprunghaft erfolgt, dass bis zu unerwartet hohen Acetylgehalten die Interferenzen der Cellulose erhalten bleiben, und dass sich das Diagramm der Acetylcellulose mit fortschreitender Reaktion so entwickelt, dass zunächst die Hauptintensitäten und mit steigender Acetylzahl die Nebenintensitäten in dem Masse hervortreten wie die Celluloseintensitäten verschwinden. Dabei beobachtet man das bereits früher beschriebene Röntgendiagramm der Triacetylcellulose I. Vgl. Fig. 15 (Fasernaufnahmen in der Verschiebekamera, dazu Tabelle 9) sowie die Vollaufnahmen in Fig. 17, 18, 19 und 20 für die charakteristischen Acetylgehalte: Fig. 17 29·6% CH_3COOH, Fig. 18 41·08% CH_3COOH, Fig. 19 55·6% CH_3COOH, Fig. 20 60·88% CH_3COOH. Fig. 16 zum Vergleich natürliche Ramie (Ausgangsmaterial).

Von den Hauptintensitäten tritt zuerstdie Äquatorintensität A_0 auf, deren Ausbildung mit steigender Acetylzahl so erfolgt, dass zunächst von etwa 24% Essigsäuregehalt ab auf dem Äquator eine in Richtung des Äquators stark verbreiterte, verschwommene, schwache Intensität auftritt, die sich mit zunehmendem Acetylgehalt mehr und mehr verstärkt, sich dabei an der Stelle von A_0 konzentriert und verschärft, bis sie schliesslich von einem Essigsäuregehalt von etwa 40% ab als ein gegen die Umgebung scharf abgesetzter Streifen erscheint, der der normalen Intensität A_0 der Acetylcellulose I entspricht. A_0 ist die weitaus stärkste Interferenz im Diagramm der Acetylcellulose I, so dass ihr Auftreten bei zunehmendem Acetylgehalt zuerst erwartet werden muss.

Aus demselben Grunde bleibt von den Celluloseintensitäten die äquatoriale Hauptinterferenz am längsten erhalten. Von den Schichtlinieninterferenzen der Acetylcellulose erscheint zuerst (und zwar sehr bald nach dem Auftreten von A_0) die meridiale Sichel III_0, die im Sinne unserer früheren Ausführungen[2]) sicher eine Sammelintensität ist. Die Intensitäten A_0 und III_0 sind von etwa 40% Essigsäuregehalt ab deutlich erkennbar (Tabelle 9), daneben sind die Celluloseintensitäten noch

---

[1]) K. HESS u. C. TROGUS, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 161. 1929. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **9**, 160. 1930.

scharf ausgebildet. Erst von etwa 50% Essigsäuregehalt ab werden die Celluloseinterferenzen schwächer und treten hinter denen der Acetylcellulose I zurück. Bei 60% Essigsäuregehalt sind die letzten Andeutungen der Celluloseintensitäten verschwunden.

Fig. 15. Röntgenbild und Essigsäureaufnahme (Tabelle 9) bei Acetylierung von natürlicher Ramie in Gegenwart von Sulfoessigsäure.

Diese Verhältnisse entsprechen weitgehend denen bei der Acetylierung von Kaliumacetat, so dass wir die auf S. 185ff. gegebenen Folgerungen über die Natur des Acetylierungsvorgangs auch für den vorliegenden Fall für gegeben erachten. Die Cellulosekristallite werden auch im sauren Reaktionsmedium von der Oberfläche her Molekülllage nach Molekülllage umgesetzt, wobei im Röntgendiagramm nur die Anwesenheit von Cellulose und Triacetylcellulose zum Ausdruck kommt. Zwischenstufen im Sinne der Bildung von Mono- und Diacetat oder im Sinne der Bildung von Zwischenprodukten im Verlauf von Stufenreaktionen hoher Ordnungen[1]) werden nicht beobachtet.

Die Annahme starrer hauptvalenzmässiger Verknüpfung der C_6-Gruppen in Richtung der Faserachse hat zu der Folgerung geführt, dass bei permutoider Reaktionsweise die Hauptvalenzketten nur in Richtung senkrecht zur Faserachse in Unordnung geraten können, nicht aber in Richtung der Faserachse. Diese Vorstellung lässt Gitterstörungen nur in Richtung quer zur Faserachse erwarten [Übergang des räumlichen Gitters in ein lineares Gitter[2])]. Derartige Störungen sollten im Röntgenbild in einer Verbreiterung der Interferenzen längs des Äquators bzw. der Schichtlinien zum Ausdruck kommen, während die Schicht-

[1]) Z. B.: E. Valkó, Koll. Z. 51, 130, 1930, besonders S. 132. [2]) Vgl. K. R. Andress, Z. physikal. Ch. (B) 4, 205. 1929.

linien selbst scharf bleiben und ihre Lage unverändert. Die im Verlauf des Reaktionsfortschritts beobachteten Erscheinungen sind daher durch Gitterstörungen im Sinne dieser Vorstellung nicht zu deuten.

Tabelle 9. **Abhängigkeit des Röntgenbildes vom Essigsäuregehalt bei der Acetylierung von Ramie bei Gegenwart von Sulfoessigsäure.**

Essigsäuregehalt	Röntgenbild	Entspricht in Fig. 15 Streifen Nr.[1]	Essigsäuregehalt	Röntgenbild
0	Natürliche Ramie zum Vergleich		28·21	Natürliche Cellulose; Beginn einer breiten wenig intensiven Schwärzung an der Stelle von A_0 der Acetylcellulose I, die mit steigendem Essigsäuregehalt an Intensität zunimmt
7·4	Natürliche Cellulose	1	28·33	Desgl.
10·05	Desgl.	2	31·10	Desgl.
10·63	Desgl.	3	32·50	Desgl.
12·04	Desgl.	4	33·61	Desgl.
13·06	Desgl.	5	34·06	Desgl.
13·55	Desgl.	6	34·87	Desgl.
14·53	Desgl.	7	36·84	Desgl.
14·53	Desgl.	8	37·75	Mischdiagramm von natürl. Cellulose und Acetylcellulose I
14·60	Desgl.	9	40·46	Desgl.
14·72	Desgl.	10	43·24	Desgl.
14·97	Desgl.	11	44·28	Desgl.
15·76	Desgl.	12	45·47	Desgl.
16·27	Desgl.	13	45·78	Desgl.
17·44	Desgl.	14	51·39	Desgl.
18·10	Desgl.	15	53·85	Desgl.
18·95	Desgl.	16	62·01[2]	Acetylcellulose I
19·64	Desgl.	17	58·81	Wie bei Streifen Nr. 8
19·79	Desgl.	18	59·38	Acetylcellulose I
22·81	Desgl.	19	60·04	Desgl.
23·28	Desgl.	20	60·03	Desgl.
23·59	Desgl		61·09	Desgl.
24·27	Desgl.		61·10	Desgl.
25·01	Natürliche Cellulose; Beginn einer breiten wenig intensiven Schwärzung an der Stelle von A_0 der Acetylcellulose I, die mit steigendem Essigsäuregehalt an Intensität zunimmt		61·21	Desgl.
26·01	Desgl.		61·34	Desgl.
26·84	Desgl.		61·38	Desgl.
26·86	Desgl.		62·28	Desgl.
27·76	Desgl.			
28·01	Desgl.			

[1]) Wegen Platzersparnis wird auf die Wiedergabe der übrigen Streifen verzichtet. [2]) Dieser Streifen wurde versehentlich an dieser Stelle aufgenommen; er gehört vor 62·28 % Essigsäuregehalt.

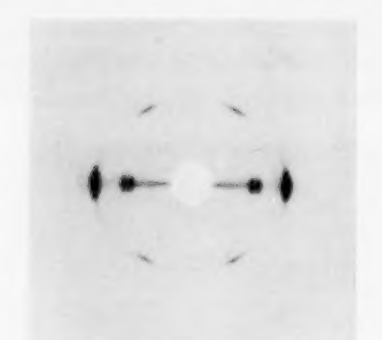


Fig. 16. Röntgenfaserdiagramm natürlicher Ramie (Ausgangsmaterial), zum Vergleich.

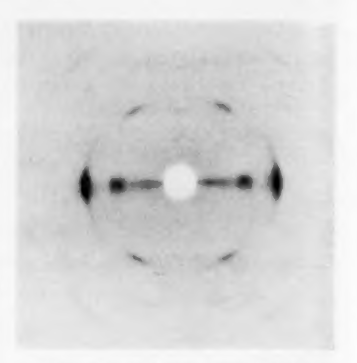


Fig. 17. 29·6% CH_3COOH.

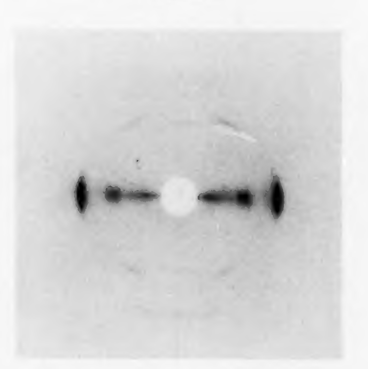


Fig. 18. 41·08% CH_3COOH.

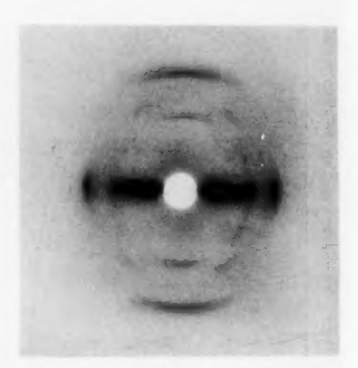


Fig. 19. 55·6% CH_3COOH.

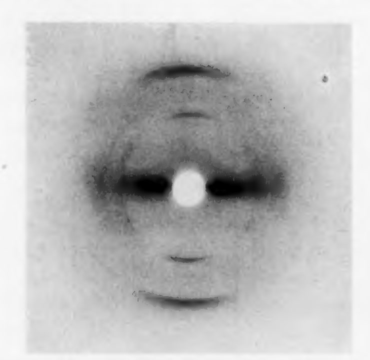


Fig. 20. 60·88% CH_3COOH.

Fig. 17 bis 20. Röntgenfaserdiagramme partiell acetylierter Ramie (Sulfoessigsäureverfahren, natürliche Ramie).

Auch die schönen Deformationsversuche von K. ECKLING und O. KRATKY[1]) an unvollständig veresterter Amyloxalatcellulose[2]) finden durch die oben gegebene geometrische Deutung des Micellbaues partiell veresterter Cellulosepräparate eine wesentliche Ergänzung. Bei diesen Versuchen fällt auf, dass der gedehnte Film des Esters bei allen Deformationsbedingungen nur ein unscharfes punktarmes Diagramm zeigt, während die entsprechenden Verseifungsprodukte unter gewissen Deformationsbedingungen auffallend scharfe punktreiche Faserdiagramme der Hydratcellulose liefern. Diese Erscheinung ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in dem Ester Micelle vorliegen, bei denen um einen zur Beugung von Röntgenstrahlen nicht mehr befähigten Cellulosekern eine Schale des Triesters liegt, die noch nicht so stark ist, dass scharfe Interferenzen des Esters entstehen[3]). Bei der Verseifung wird ein einheitliches Cellulosemicell (Hydratcellulose) zurückgebildet.

Es sei schliesslich bemerkt, dass sich das röntgenographische Bild des Reaktionsverlaufs auch bei Änderung der Reaktionsbedingungen (Konzentration und Temperatur) nicht ändert. In zahlreichen Versuchen, auf deren Wiedergabe aus Platzmangel verzichtet wird, z. B. bei starker Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit durch Erhöhung der Sulfoessigsäurekonzentration oder durch Verwendung von Überchlorsäure nach D. KRÜGER und E. TSCHIRCH[4]) entsprechen die oben angegebenen Röntgenbilder stets etwa dem gleichen Essigsäuregehalt, so dass der micellarheterogene Reaktionstypus unabhängig von der Umsatzgeschwindigkeit ist.

Beeinflussung des Gitters der Acetylcellulose I durch das Reaktionsmedium.

Nach früheren Feststellungen[5]) zeigt faserige Acetylcellulose I in Berührung mit organischen Flüssigkeiten eine Gitteränderung, die für Benzol in einer Vergrösserung z. B. des der stärksten Interferenz A_0 entsprechenden Netzebenenabstands um 10 bis 14% besteht. Wenn auch das Wesen der Erscheinung noch nicht geklärt ist [teilweise Bildung einer Additionsverbindung zwischen Acetylcellulose und Benzol und Superposition der neuen Interferenzen mit denen der Acetylcellulose[6])], so bedeutet dieser Effekt jedenfalls, dass die Flüssigkeit

[1]) K. ECKLING und O. KRATKY, Naturw. 18, 462. 1930. [2]) G. v. FRANK und W. CARO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1536. 1930. [3]) Dabei kann die Unschärfe noch dadurch erhöht werden, dass mehrere Formen des Esters gleichzeitig gegenwärtig sind. [4]) D. KRÜGER und E. TSCHIRCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1874. 1931. [5]) Z. physikal. Ch. (B) **5**, 161. 1929. [6]) Vgl. Z. physikal. Ch. (B) **12**, 268. 1931 und spätere Veröffentlichung a. a. O.

in das Gitter der Acetylcellulose eindringen kann. In Tabelle 10 und in Fig. 21 sind weitere Versuche über die Gitteränderung faseriger Acetylcellulose I mit verschiedenen Flüssigkeiten zusammengestellt und mit dem Verhalten von Cellulosefasern verglichen. Es geht daraus hervor, dass ausser Benzol auch die in den Versuchen der Kurven 1 bis 5 in Fig. 2 benutzten Acetylierungsflüssigkeiten den Effekt bei Acetylcellulose hervorrufen, bei natürlichen Cellulosefasern dagegen nicht. Es ist daraus zu folgern, dass auch die Acetylierungsflüssigkeit in das Gitter der Acetylcellulose eindringen kann, so dass

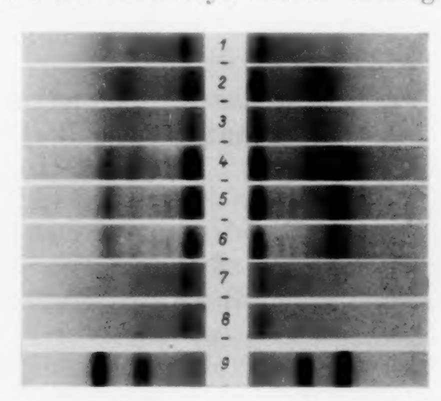


Fig. 21. Gitteränderung von Acetylramie (Triacetat I) durch Flüssigkeiten (Tabelle 10).

verständlich wird, dass die Acetylierung der Fasern auch dann weiter fortschreitet, wenn die Cellulosekristallite oberflächlich mit Acetylcellulose bedeckt sind.

c) Verseifung von Acetylcellulose.

Die röntgenographische Verfolgung der Verseifung von Acetylcellulose war im Rahmen der vorliegenden Untersuchung deshalb von einem besonderen Interesse, weil bei der Gültigkeit des vorangehend entwickelten Reaktionsmechanismus zu erwarten war, dass im Verlauf der Reaktion im Röntgenbild umgekehrt wie bei der Acetylierung zunächst eine erhebliche Menge entstandener Cellulose aus geometrischen Gründen röntgenographisch nicht erkennbar ist, während Acetylcellulose noch in verhältnismässig geringen Mengen im Röntgendiagramm zum Ausdruck kommt.

Wie aus Tabelle 11 hervorgeht, ist bis zu einem Essigsäuregehalt von 1 Acetylgruppe je C_6 tatsächlich die intensivste Interferenz der

Tabelle 10. **Prüfung auf Gitteränderung von Cellulose und Acetylcellulose I durch Flüssigkeiten.**

Entspricht in Fig. 21 Streifen Nr.	Flüssigkeit	Röntgenbild
	Faserförmiges Triacetat I	
1	—	Ausgangsmaterial
2	Benzol	Verschiebung von A_0 entspricht Verlängerung von d um 14%[1]
3	Acetylierungsgemisch entspricht Versuch Kurve 1, Fig. 2	Verschiebung von A_0 entspricht Verlängerung von d um 16%[1]
4	Acetylierungsgemisch entspricht Versuch Kurve 2, Fig. 2	Desgl.
5	Acetylierungsgemisch entspricht Versuch Kurve 4, Fig. 2	Desgl.
6	Acetylierungsgemisch entspricht Versuch Kurve 5, Fig. 2	Desgl.
7	50%ige wässerige Sulfoessigsäure	Keine Verschiebung erkennbar
8	75%ige wässerige Sulfoessigsäure	Desgl.
9	—	Natürl. Ramie zum Vergleich
	Natürliche Ramiefaser	
	Wasser[2]	Scharfes, unverändertes Cellulosediagramm
	10–60%ige Schwefelsäure	Desgl.
	61·5%ige Schwefelsäure	Cellulosediagramm, Mizellverlagerung erkennbar
	63·5%ige Schwefelsäure	Faseraufnahme nicht möglich, da Faser schnell zerfällt und in Lösung geht
	10% Schwefelsäure, 90% Essigsäure	Scharfes, unverändertes Cellulosediagramm
	30% Schwefelsäure[3], 70% Essigsäure	Desgl.
	80% Sulfoessigsäure	Desgl.
	Acetylierungsgemisch entspricht Versuch Kurve 5, Fig. 2[4]	Desgl.
	Acetylierungsgemisch enthaltend 45 g Schwefelsäure auf 100 g Cellulose[4]	Cellulosediagramm verschwunden, Acetatdiagramm A_0 entspricht d um 14% vergrössert

[1]) Daneben treten noch neue Interferenzen auf. [2]) Entsprechend der Acetylierungsvorschrift die mit 30% Wasser durchfeuchtete Faser 6 Tage in einer Stöpselflasche bei Raumtemperatur aufgehoben. [3]) Bei weiterer Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration, z. B. auf 35%, geht die Faser schnell unter Schwarzfärbung in Lösung. [4]) Auf 30% Wasser enthaltende Faser zur Einwirkung gebracht und unmittelbar durchleuchtet.

Triacetylcellulose I noch stark ausgebildet, daneben sind die Hauptintensitäten der natürlichen Cellulose andeutungsweise erkennbar. Die Celluloseinterferenzen sind allerdings unscharf. Erst unterhalb von 1 Acetylgruppe je C_6 verschwinden die Interferenzen der Acetylcellulose.

Tabelle 11. Röntgendiagramm und Essigsäuregehalt bei der Verseifung faseriger Triacetylcellulose.

Verseifungsdauer in Stunden	Abgespaltene Mole Essigsäure je 1 Mol Triacetat	Röntgenergebnis
7	0·1	Keine Änderungen im Röntgendiagramm der Acetylcellulose I erkennbar
18	0·2	
24	0·32	
27	0·34	
36	0·46	
53	0·81	Auf dem Äquator tritt an Stelle der Celluloseinterferenz 002 eine intensive breite Schwärzung auf; längs Äquator starke Schleierung. A_0 von Ac I vorherrschend
70	1·06	
90	1·34	
97	1·51	
120	1·85	Wie vorangehend, Celluloseintensität 002 intensiver

Die Verhältnisse liegen demnach in bezug auf den Verseifungsmechanismus ganz ähnlich wie bei der Veresterung. Die Reaktion beginnt an der Micelloberfläche und schreitet netzebenenweise in das Innere fort. Dadurch ist bedingt, dass die verseiften Anteile bei den partiell verseiften Präparaten an der Micelloberfläche liegen, und wie eine Schale einen Kern noch unveränderter Acetylcellulose umschliessen. Die Tatsache, dass bei der Acetylierung die Verhältnisse umgekehrt liegen, indem eine mengenmässig die Cellulose übersteigende Acetatmenge röntgenographisch unsichtbar bleibt, während die Interferenzen der Cellulose deutlich erkennbar sind, steht in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Reaktionsverlauf. Auch im vorliegenden Falle findet man keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Zwischenverbindungen (Mono- und Diacetat).

Die Verseifung von Triacetylcellulose wurde auch im kolloidflüssigen System verfolgt. Dazu wurde eine nach einem besonderen Verfahren hergestellte[1]) dioxanlösliche Triacetylcellulose verwendet.

[1]) Abd el Shahid, Diss., S. 10, Berlin 1930.

Aus Tabelle 12 geht hervor, dass auch unter diesen Bedingungen die Reaktion so wie bei der Verseifung im heterogenen System verläuft[1]).

Tabelle 12. Röntgendiagramm und Essigsäuregehalt bei der Verseifung gelöster Triacetylcellulose.

Verseifungsdauer in Stunden	Abgespaltene Mole Essigsäure je 1 Mol Triacetat	Enthält Prozent CH_3COOH	Röntgenergebnis
5	0·04	59·7	Acetylcellulose II
9 1/2	0·14	58·4	Desgl.
15 1/2	0·27	56·5	Desgl.
22	0·45	54·2	Desgl.
25	0·52	53·0	Desgl.
31 1/2	0·97	50·2	Desgl.
44	1·08	44·2	Desgl.
54	1·40	38·0	Desgl.
65	1·71[2])	32·0	Desgl.
75	1·98[2])	25·0	Mischdiagramm von Hydratcellulose und Acetylcellulose II

d) Veresterung der Cellulose mit Propionsäure, Buttersäure, Palmitinsäure und Stearinsäure.

Da man in Übereinstimmung mit den bekannten Schätzungen der Micellgrösse von Cellulose auch bei der Verfolgung von Acetylierung und Verseifung zu der Folgerung kommt, dass die Cellulosemicelle so klein sind, dass die Hauptmasse der reagierenden Gruppen an der Micelloberfläche angeordnet, für den Zutritt des Reagens also besonders günstig gelagert ist, schien es wünschenswert, den Reaktionsverlauf im Faserverband auch für die Reaktionen kennenzulernen, bei denen das Volumen der Substituenten wesentlich grösser ist als im Falle der Acetylierung. Die Erwartung, dass bei der in Frage stehenden Reaktionsweise die Substituenten der Cellulose auch bei sehr grossem Volumen des Substituenten im Faserverband durch-

[1]) Während man nach diesen Ergebnissen für den Zustand der Acetylcellulose in diesen Lösungen mikroheterogene Dispergierung annehmen muss, deuten die Drehwertsmessungen von Kupferammincelluloselösungen auf homogene Verteilung von Cellulosemolekülen in diesen Lösungen hin (K. Hess und Mitarbeiter, Lieb. Ann. 435, 7. 1923. Z. physikal. Ch. **126**, 369. 1927). Celluloselösungen können demnach sowohl kolloiddispers als auch molekulardispers sein. [2]) Bei diesem Essigsäuregehalt hat sich in dem Verseifungsansatz ein Niederschlag gebildet.

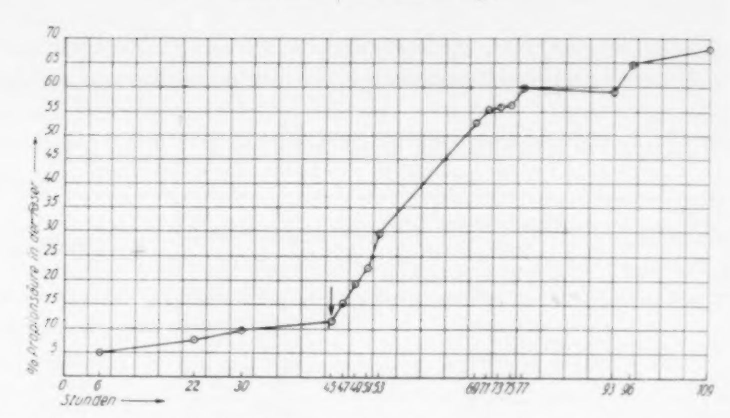


Fig. 22. Verlauf der Propionsäureaufnahme bei den für Fig. 23 benutzten Präparaten. ↓ bedeutet Ätherzusatz zur Erhaltung des Faserverbands bei höherer Propionsäureaufnahme (im Gegensatz zu den Versuchen in Fig. 4 und Fig. 4a).

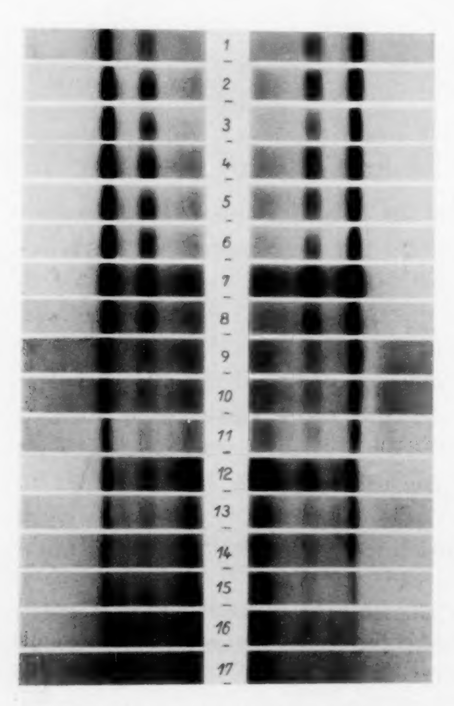


Fig. 23. Röntgenbild und Propionsäure aufnahme (Tabelle 13) bei Propionylierung von natürlicher Ramie.

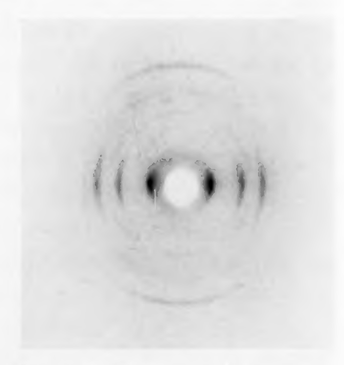


Fig. 24. Röntgenfaserdiagramm von Tripropionylcellulose (Ramie).

Tabelle 13 (entspricht Fig. 23). Abhängigkeit des Röntgenbildes vom Propionsäuregehalt im Verlauf der Propionylierung von Ramie.

Entspricht in Fig. 23 Streifen Nr.	Zeit in Std.	% Propionsäure	Röntgenergebnis	Bemerkungen
1	—	—	Natürliche Ramie zum Vergleich	
—	6	4·92	Natürliche Cellulose	
2	22	7·74	Desgl.	
3	30	9·25	Desgl.	
4	45	11·47	Desgl.	
5	47	15·18	Desgl.	Nach Zugabe von Äther-Schwefelsäure
6	49	19·18	Desgl.	
7	51	22·13	Desgl.	
8	53	29·43	Desgl.	
9		36·5	Mischdiagramm von Cellulose und Tripropionylcellulose; zunächst tritt A_0 des neuen Diagramms schwach und unscharf auf	
10		41·28	Desgl.	
11		45·26	Desgl.	
12	69	52·72	Desgl.	
13	71	55·50	Desgl.	
14	73	55·63	Desgl.	
15	75	56·44	Desgl.	
16	77	59·80	Desgl.	
17	96	64·60	Tripropionylcellulose, Celluloseinterferenzen nicht mehr erkennbar	

Tabelle 14. Röntgendiagramm der faserigen Tripropionylcellulose.

Interferenz	Intensität	d in Å	Faserperiode	Bemerkungen
A_1	s. st.	11·3	—	—
A_2	st.	5·79	—	—
A_3	st.	4·40	—	—
A_4	m. st.	3·42	—	—
I_1	s. sch.	5·02	10·35	Schwer vermessbar, Schichtlinienprodukt 0·1649
II_0	sch.	5·27	10·54	Pseudodiatrop (?)
II_1	s. sch.	4·15	9·95	Schwer vermessbar, Schichtlinienprodukt 0·3096
III_0	st.	3·37	10·11	Pseudodiatrop (?)
IV_0	s. sch.	2·62	10·48	Pseudodiatrop (?)

führbar ist, hat sich bestätigt, indem über die bisher bekannten Erfahrungen hinaus bei gut erhaltenem Faserverband Ester der Cellulose mit dem für ein dreifach substituiertes Derivat berechneten Gehalt an Palmityl- und Stearylresten gewonnen werden können.

Propionsäure. In Fig. 23 und Tabelle 13 (vgl. auch Fig. 22) ist das Ergebnis der Röntgenuntersuchung der Veresterung mit Propionsäure wiedergegeben, aus dem hervorgeht, dass bis zu einem Propionsäuregehalt von etwa 30 % nur die Interferenzen der natürlichen Cellulose, von einem Säuregehalt von etwa 36 % die ersten Andeutungen eines neuen Diagramms auf dem Äquator erkennbar werden,

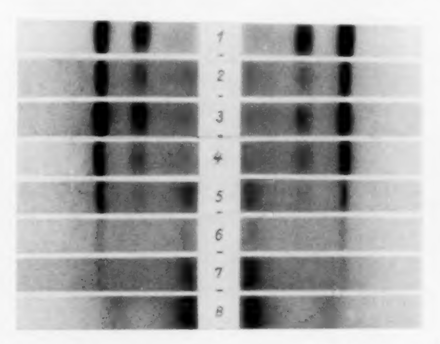


Fig. 25. Röntgenbild und Buttersäureaufnahme (Tabelle 25) bei Butyrylierung von natürlicher Ramie.

und erst von über 60 % Propionsäure ab die Interferenzen der Cellulose verschwunden und die des Propionats [vgl. dazu die Vollaufnahme in Fig. 24[1])] vollausgebildet sind.

Da das Röntgendiagramm der faserigen Tripropionylcellulose noch nicht beschrieben worden ist, sind in Tabelle 14 die Vermessungsergebnisse für dieses Diagramm wiedergegeben.

Buttersäure. In Fig. 25 und Tabelle 15 sind die Verhältnisse für die Veresterung mit Buttersäure wiedergegeben. Es geht daraus hervor, dass bis zu einem Buttersäuregehalt von 32·5 % nur die Interferenzen der natürlichen Cellulose, von 36·2 % Buttersäure ab die ersten Andeutungen des neuen Diagramms, und zwar ebenfalls zuerst auf dem Äquator erkennbar und von 66·5 % Buttersäure ab die Inter-

[1]) Das Präparat enthielt 67·4 % Propionsäure. Es berechnen sich für 1 Propionylgruppe je C_6 33·95 % C_2H_5COOH, für 2 Propionylgruppen je C_6 54·02 % C_2H_5COOH, für 3 Propionylgruppen je C_6 67·28 % C_2H_5COOH.

Tabelle 15 (entspricht Fig. 25). **Abhängigkeit des Röntgenbildes vom Buttersäuregehalt im Verlauf der Butyrylierung von Ramie.**

Entspricht in Fig. 25 Streifen Nr.	% Buttersäure	Röntgenergebnis
1	—	Natürliche Ramie zum Vergleich
	10·97	Natürliche Cellulose
2	22·97	Desgl.
3	24·15	Desgl.
4	31·68	Desgl.
	32·40	Desgl.
	34·98	Mischdiagramm von natürlicher Cellulose und Tributyrylcellulose
	36·16	Desgl.
	36·79	Desgl.
	38·22	Desgl.
	38·70	Desgl.
	42·7	Desgl.
	42·8	Desgl.
	45·38	Desgl.
	46·3	Desgl.
	47·04	Desgl.
	47·6	Desgl.
	51·3	Desgl.
	52·24	Desgl.
5	53·82	Desgl.
	54·6	Desgl.
6	55·73	Desgl.
7	57·88	Desgl.
	63·63	Desgl.
8	66·5	Tributyrylcellulose, Celluloseinterferenzen nicht mehr erkennbar

ferenzen der Cellulose verschwunden, und die des Butyrats ausgebildet sind[1]). Aus den Änderungen des Röntgendiagramms mit zunehmendem Säuregehalt muss man folgern, dass die Veresterung der Cellulose im Faserverband mit Propionsäure und Buttersäure ebenso wie die Veresterung mit Essigsäure abläuft. In allen Fällen handelt es sich um den Typus einer heterogenen Reaktion, die von der Kristallitoberfläche

[1]) Es berechnen sich für 1 Butyrylgruppe je C_6 37·97% C_3H_7COOH, für 2 Butyrylgruppen je C_6 58·34% C_3H_7COOH, für 3 Butyrylgruppen je C_6 71·05% C_3H_7COOH.

in das Innere des Kristallits fortschreitet und die sich von einer permutoiden Reaktionsweise grundsätzlich unterscheidet. Auch im Falle der Veresterung mit Propion- und Buttersäure können wir das

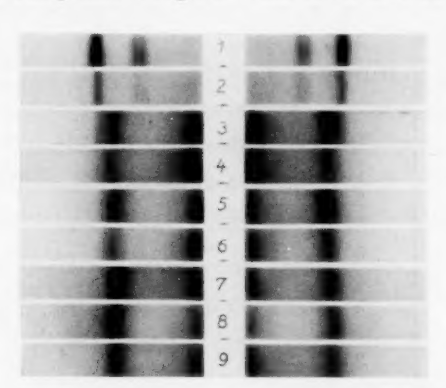


Fig. 26. Röntgenbild und Palmitinsäureaufnahme (Tabelle 16) bei Palmitylierung von natürlicher Ramie.

Auftreten von weniger als drei Säureresten je C_6 enthaltenden Zwischenstufen röntgenographisch nicht erkennen[1]).

Palmitinsäure und Stearinsäure. Die vollständige Veresterung von Cellulosefasern mit diesen Säuren begegnet besonderen

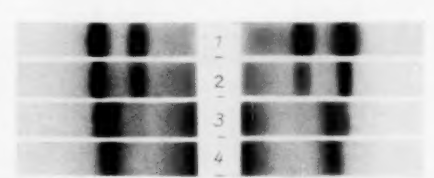


Fig. 27. Röntgenbild und Stearinsäureaufnahme (Tabelle 17) bei Stearylierung von natürlicher Ramie.

Schwierigkeiten, indem die Veresterungen im Faserverband vorzeitig zum Stillstand kommen[2]). Die vollständige Veresterung von Ramie mit Palmityl- und Stearylchlorid bei Gegenwart von Pyridin gelingt,

---

[1]) Über methodische Einzelheiten vgl. die Dissertationen von F. Thilo (Universität Berlin 1930) und H. J. Engelbrecht (Universität Berlin 1931).

[2]) Vgl. A. Grün und F. Wittka, Z. angew. Ch. **34**, 645. 1921. G. Kita und Mitarbeiter, Cellulosechemie **9**, 2, 13. 1928. P. Karrer, J. Peyer und Z. Zega, Helv. chim. Acta **5**, 862. 1922. **6**, 822. 1923.

Tabelle 16 (entspricht Fig. 26). Äquatoraufnahmen von Palmitylramie verschiedener Veresterungsstufen.

Entspricht in Fig. 26 Streifen Nr.	% Palmitinsäure	Röntgenergebnis
1	—	Natürliche Cellulose (zum Vergleich)
2	0	Aus Tripalmitylramie regenerierte Cellulose, natürliche Cellulose
3	36·4	Natürliche Cellulose, sowie Ring I und II von Tripalmitylramie
4	71·1	Keine Celluloseinterferenzen, Ring I und II von Tripalmitylramie
5	79·3	Ring I und II von Tripalmitylramie
6	79·8	Desgl.
7	80·2	Desgl.
8	83·3	Desgl.
9	87·3	Desgl.

Es berechnen sich für Monopalmitylcellulose 64·3 %, für Dipalmitylcellulose 80·2 % und für Tripalmitylcellulose 87·68 % Palmitinsäure.

Tabelle 17 (entspricht Fig. 27). Äquatoraufnahmen von Stearylramie verschiedener Veresterungsstufen.

Entspricht in Fig. 27 Streifen Nr.	% Stearinsäure	Röntgenergebnis
1	—	Natürliche Cellulose (zum Vergleich)
2	16·2	Natürliche Cellulose
3	62·3	Natürliche Cellulose, sowie Ring I und II von Tristearylramie
4	88·5	Ring I und Ring II von Tristearylramie

Es berechnen sich für Monostearylcellulose 66·36 %, für Distearylcellulose 81·93 % und für Tristearylcellulose 88·76 % Stearinsäure.

wenn die in üblicher Weise mit Chlordioxyd vorbehandelten Fasern einer Vorquellung in Pyridin unterworfen werden[1]).

Die röntgenographische Untersuchung verschiedener Veresterungsstufen von Ramie mit Palmitin- und Stearinsäure zeigt ebenso wie bei der Veresterung mit den niederen Fettsäuren bis zu hohen Fettsäuregehalten noch scharfe Celluloseinterferenzen (vgl. Fig. 26 und Tabelle 16 sowie Fig. 27 und Tabelle 17). In beiden Fällen verschwin-

[1]) Über Einzelheiten vgl. die Dissertationen von F. THILO u. H. J. ENGELBRECHT sowie die Wiedergabe des präparativen Teils am anderem Orte (in Vorbereitung).

den die Celluloseinterferenzen erst nach Eintritt von 0·35 bis 0·85% Fettsäuregruppen je C_6 (die Zahl ist hier kleiner, als bei den niederen Fettsäureradikalen, vgl. Tabelle 21), so dass es sich auch in diesen Fällen gemäss den Ausführungen auf S. 185 um eine von der Oberfläche der Micelle nach innen fortschreitende Reaktion handeln dürfte. Die für eine vollkommene Umsetzung notwendige Vorbehandlung der Fasern in Pyridin ermöglicht offenbar den Transport des Reagens bis zur Micelloberfläche.

Die vollständige Veresterung der Cellulosefaser im Faserverband mit den grossen Fettsäuremolekülen lehrt, dass die Veresterung aller

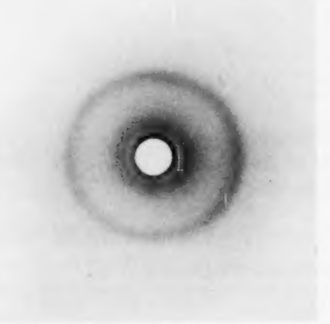


Fig. 28. Tripalmitylramie, senkrecht zur Faserrichtung durchstrahlt.



Fig. 29. Faserröntgendiagramm von Ramie nach Regenerierung aus Tripalmitylramie.

3 *OH*-Gruppen je C_6 durch keinerlei molekularräumlich oder durch die Kristallsymmetrie bedingte Hinderungen gestört wird. Die Form der Moleküle sowie die der Kristallite der natürlichen Cellulose muss danach so beschaffen sein, dass die substituierbaren *OH*-Gruppen selbst für diese grossvolumigen Radikale zugänglich sind. Andererseits sind sie nicht so leicht zugänglich, dass die Reaktion an allen Stellen im Kristallit im Sinne der permutoiden Reaktionsweise gleichzeitig erfolgen kann.

Von besonderem Interesse scheint es zu sein, dass das Röntgenbild der vollständig substituierten Fasern trotz des gut erhaltenen Faserverbands kein Faserdiagramm mehr zeigt, sondern nur einen breiten Debye-Scherrer-Ring und einen Halo in der Nähe des Durchstosspunktes, der wahrscheinlich nicht von der Bremsstrahlung herrührt. Das Diagramm ähnelt eher dem Diagramm von Flüssig-

keiten, als dem eines kristallinen Körpers [vgl. Fig. 28[1])]. Trotzdem kann die natürliche Orientierung der Micelle sowie eine gittermässige Ordnung in den veresterten Fasern nicht ganz abhanden gekommen sein, da man nach der Verseifung das zwar etwas desorientierte, aber keineswegs völlig desorientierte Diagramm der natürlichen Cellulose erhält (vgl. Fig. 29).

e) Methylierung der Cellulose im Faserverband.

(Bearbeitet von WALTHER SCHÖN.)

Zur röntgenographischen Verfolgung der Reaktion wurden die unter den Bedingungen von Kurve 5 in Fig. 6 (S. 173) erhaltenen Präparate nach steigendem Methoxylgehalt hintereinander in der Verschiebekamera unter möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen. Da es sich herausgestellt hat, dass die Methylierung unter diesen für die Umsatzgeschwindigkeit mit zur Erzielung der maximalen Methylierungsstufe günstigsten Bedingungen oft sehr sprunghaft erfolgt[2]), indem namentlich nach Aufnahme von etwa 10 bis 12% Methoxyl plötzliche Steigerung der Methylaufnahme bis zu etwa 30% erfolgt, fällt ein verhältnismässig grosses Intervall für die röntgenographische Untersuchung aus. Da die Kenntnis der Vorgänge in diesem Intervall, das zwischen der Aufnahme von $^1/_2\, OCH_3$ je C_6 bis nahezu $2\, OCH_3$ je C_6 liegt, für das Verständnis des Vorgangs der Methylierung von wesentlichem Interesse ist, wurden für dieses Intervall entsprechende Methylierungsstufen eingeschaltet, die bei geringerer Alkalikonzentration erhalten wurden. Da bei geringerer Alkalikonzentration Umwandlung der natürlichen Cellulose in Hydratcellulose erfolgt, treten

---

[1]) Aufnahme bei Durchstrahlung senkrecht zur Richtung der Faserachse. Der aus dem intensiven Ring des Diagramms der Tripalmitylramie zu berechnende Netzebenenabstand von etwa 4·5 Å entspricht ungefähr dem Durchmesser des Hydropyranrings der Glucose, der aus dem dem Durchstosspunkt naheliegenden unscharfen Ring zu berechnende Abstand etwa der Länge der Fettsäuregruppe. Es ist denkbar, dass die für ein Diagramm von Fasern auffallende Form durch die unter dem Mikroskop beobachtbare starke Verlagerung der Micellarreihen (man vgl. B. RABINOWITSCH, Koll. Z. **1931**, Abhandlung im Druck) erklärt werden kann. Die grosse Linienarmut des Diagramms könnte dann darin begründet sein, dass ein grosser Teil der Interferenzen in den Durchstosspunkt fällt. Vgl. K. HESS und C. TROGUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1994. 1928. A. NOWAKOWSKI, C. r. **191**, 411. 1930.

[2]) Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali liegen die miteinander reagierenden Komponenten in drei Phasen vor, so dass die Reaktion sehr unübersichtlich ist (vgl. T. TITANI und K. KURANO, Bl. chem. Soc. Japan **6**, 156. 1931).

in solchen Fällen im Röntgenbild für den nicht umgesetzten Anteil der Cellulose die Interferenzen der Hydratcellulose auf.

Aus Fig. 30 und Tabelle 18 geht hervor, dass die Interferenzen der Cellulose bzw. der Hydratcellulose bis zu 10% OCH_3 allein vorhanden sind. Von 30% OCH_3 ab erkennt man nur noch die Interferenzen der Trimethylcellulose[1]). Diese Beobachtung schliesst sich dem Verhalten der Cellulosefasern bei den vorangehend behandelten Veresterungen an. Indessen fällt diesen Reaktionen gegenüber auf, dass die Zahl der eingeführten Methylgruppen, bei der sich Veränderungen im Röntgendiagramm zeigen, nur etwa halb so gross ist, wie bei den übrigen Reaktionen (1 OCH_3 je 2 C_6 gegenüber 1 Substituent

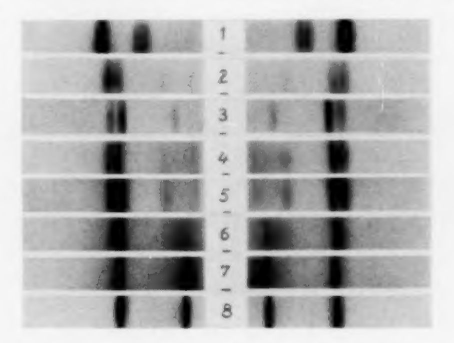


Fig. 30. Röntgenbild und Methylaufnahme (Tabelle 18) bei Methylierung von natürlicher Ramie mit Dimethylsulfat-Alkali.

je 1 C_6). Ausserdem zeigt Streifen Nr. 3 der Fig. 30 Linien, die weder den beiden Celluloseformen, noch der Trimethylcellulose angehören.

Diese Beobachtung weist darauf hin, dass in diesem Intervall der Methoxylaufnahme Zwischenformen bestehen, aus denen hervorgeht, dass das Verhältnis der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zur Diffusionsgeschwindigkeit an den Reaktionsort so abgestimmt ist, dass sich der Reaktionsraum im Micell gleichzeitig über mindestens soviele Netzebenen erstreckt, als zur Ausbildung scharfer Interferenzen erforderlich sind. Dies würde gleichzeitig bedeuten, dass die Reaktions-

[1]) Die Beobachtung bestätigt die frühere Angabe (Hess, Trogus und Friese, Lieb. Ann. **466**, 90. 1929), dass in unvollständig methylierten technischen Cellulosepräparaten noch schwache Intensitäten der Cellulose erkennbar sind. Der durchschnittliche Methoxylgehalt dieser Präparate war allerdings 36·5%.

Tabelle 18 (entspricht Fig. 30).

Äquatoraufnahmen partiell methylierter Ramiefasern.

Entspricht in Fig. 30 Streifen Nr.	% OCH_3	Röntgenergebnis
1	—	Natürliche Cellulose (zum Vergleich)
2	—	Hydratcellulose (zum Vergleich)
	3·3	Hydratcellulose
4	5·9	Desgl.
5	9·9	Desgl.
3	12·4	Hydratcellulose, daneben eine verhältnismässig starke Interferenz, die weder der Hydratcellulose, noch der Trimethylcellulose angehört
	26·3[1])	Interferenzen der natürlichen Cellulose (101, 10$\bar{1}$, 002); daneben Interferenzen A_3 und A_7 von Trimethylcellulose[2]), sowie schwache Andeutungen der Interferenzen der Hydratcellulose
6	27·5[3])	A_3 (schwach) und A_7 [stärker[4])] von Methylcellulose neben sehr schwachen Andeutungen von 10$\bar{1}$ und 002 der Hydratcellulose
	30·1	
	30·6	
	33·2	
	34	A_3 und A_7 von Trimethylcellulose gut ausgebildet, keine Interferenzen der Cellulose zu erkennen
	35·8	
	36·1	
	38·7	
	39·7	
	39·8	
	39·6	
	41·5	
	42·0	Neben den Hauptinterferenzen A_3 und A_7 der Trimethylcellulose treten die äquatorialen Nebeninterferenzen A_4, A_5, A_6 und A_8 der Trimethylcellulose auf
	42·2	
	43·0	
	44·0	
7	44·3	
8	45·0	

Für 1 OCH_3 je C_6 berechnet sich 17·6% OCH_3, für 2 OCH_3 je C_6 32·6% OCH_3, für 3 OCH_3 je C_6 45·6% OCH_3.

[1]) In 11·4 gewichtsproz. $NaOH$ dargestellt. [2]) K. HESS und C. TROGUS, Z. physikal. Ch. (B) 4, 325. 1929. [3]) In 18 gewichtsproz. $NaOH$ dargestellt. [4]) Wahrscheinlich überstrahlt von 10$\bar{1}$ der Hydratcellulose.

fähigkeit der 3 OH-Gruppen in einer C_6-Gruppe verschieden ist, und dass man bei der Hydrolyse derartig mindermethylierter Fasern nicht ein Gemisch der statistisch möglichen mindermethylierten Zucker erhält, sondern die bevorzugte Bildung eines bestimmten mindermethylierten Zuckers zu erwarten hat.

f) Nitrierung.

In Fig. 31 bis 33 sind die Röntgenbilder mindernitrierter Fasern aus natürlicher Ramie (mit 8·69, 11·00 und 12·73 % N entsprechend Präparat Nr. 3 bis 5 in Tabelle 19) wiedergegeben. Aus diesen Röntgenaufnahmen sowie den anderen in Tabelle 19 beschriebenen geht hervor, dass die Intensitäten der natürlichen Cellulose bis zu einem Stickstoffgehalt von etwa 7 % entsprechend der Aufnahme von etwa 1 NO_2-Gruppe je C_6[1]) unverändert sind und erst nach einer Stickstoffaufnahme von über 11 %, entsprechend etwa 2 NO_2-Gruppen je C_6, vollkommen verschwunden sind. In dem Bereich zwischen der Aufnahme von 1 bis 2 NO_2-Gruppen je C_6 liegen Mischdiagramme von natürlicher Cellulose und der Trinitrocellulose I[2]) vor.

Tabelle 19. Röntgenographische Verfolgung der Nitrierung natürlicher Ramiefasern.

Nr.	Reaktionsdauer in Minuten	% N	Röntgenergebnis
1	1	6·97	Unverändertes Cellulosediagramm
2	2	6·01	Desgl.
3	5	8·69	Mischdiagramm von natürlicher Cellulose und Trinitrocellulose (vgl. Fig. 31)
4	15	11·00	Unscharfes Röntgendiagramm von Trinitrocellulose I; 002 der Cellulose noch deutlich erkennbar (vgl. Fig. 32)
5	30	12·73	Gut ausgebildetes Röntgendiagramm der Trinitrocellulose I; Celluloseinterferenzen nicht mehr zu erkennen (vgl. Fig. 33)
6	60	12·66	Desgl.
7	240	13·07	Desgl.
8	480	13·51	Desgl.

[1]) 1 NO_2 je C_6 entspricht 6·81 % N, 2 NO_2 je C_6 11·10 % N, 3 NO_2 je C_6 14·14 % N. [2]) Wir schlagen vor, die Trinitrocellulose, die nach der Stabilisierung dem in Fig. 4 unserer IX. Mitteilung (Z. physikal. Ch. (B) **12**, 272. 1931) wiedergegebenen Diagramm entspricht, als Trinitrocellulose I zu bezeichnen.

Fig. 31. 8·69% N.

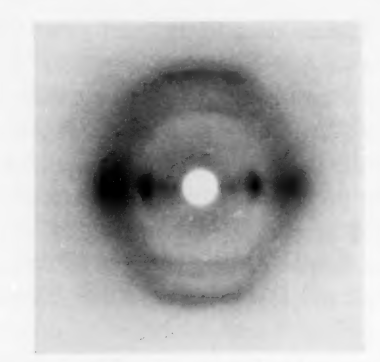


Fig. 32. 11·00% N.



Fig. 33. 12·73% N.

Fig. 31 bis 33. Röntgenfaserdiagramm partiell nitrierter Ramie (natürliche Faser, Tabelle 19).

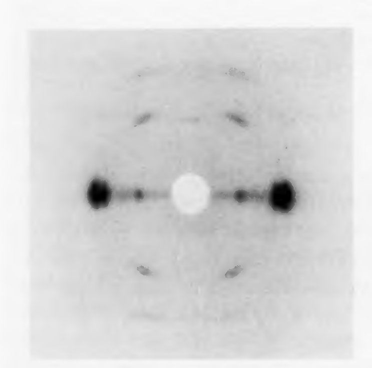


Fig. 34. 9·32% N.

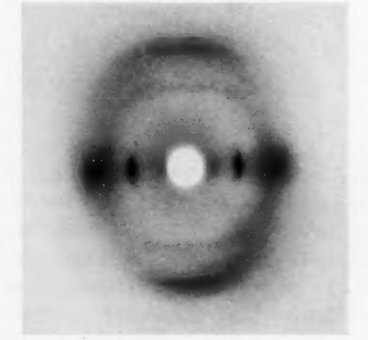


Fig. 35. 10·65% N.

Fig. 34 und 35. Röntgenfaserdiagramm partiell nitrierter Ramie (mercerisierte Faser, Tabelle 20).

Aus diesem Befund muss gefolgert werden, dass unter den angegebenen Nitrierbedingungen die Stickstoffaufnahme nicht im Sinne permutoider Reaktionsweise erfolgt, sondern in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorangehend besprochenen Veresterungen im Sinne topochemisch-heterogener Kristallitumbildung. Auch hier deutet die unverhältnismässig grosse Masse an nicht reflexionsfähigem Reaktionsprodukt (die Aufnahme von etwa 7 % Stickstoff entspricht der Anwesenheit von etwa 40 % Trinitrocellulose in den Fasern) darauf hin, dass die Reaktion von der Micelloberfläche und nicht von der Faseroberfläche aus erfolgt.

In Fig. 34 und 35 sind die Röntgenbilder unvollkommen nitrierter Fasern aus mercerisierter Ramie[1]) wiedergegeben (9·32 und 10·65 % N,

Tabelle 20. Röntgenographische Verfolgung der Nitrierung mercerisierter Ramiefaser.

Nr.	Reaktionsdauer in Minuten	% N	Röntgenergebnis
1	1	4·55	Fast unverändertes Diagramm der Hydratcellulose[2])
2	2	6·00	Desgl.
3	5	7·90	Mischdiagramm von nat. Cellulose und Hydratcellulose (Reversion Hydratcellulose ⇄ nat. Cellulose)
4	10	9·32	Desgl.[3]) (vgl. Fig. 34)
5	15	10·65	Celluloseinterferenzen nicht sicher erkennbar[4]), Interferenzen eines neuen Röntgendiagramms treten deutlich hervor (Trinitrocellulose II?) (vgl. Fig. 35)
6	30	11·47	Desgl.
7	60	12·84	Desgl.
8	120	13·26	Desgl., die Interferenzen sind etwas schärfer
9	240	13·30	Desgl.
10	480	13·73	Desgl.

[1]) Röntgenfaserdiagramm des Ausgangsmaterials (mercerisierte Ramie, vgl. Fig. 10, S. 183). [2]) Die Intensität 0 0 2 erscheint gegenüber der Intensität 1 0 1 verstärkt und ein wenig vom Durchstosspunkt weg verschoben. [3]) Die Interferenz 1 0 1 der Hydratcellulose und A_0 der Trinitrocellulose I liegen praktisch am gleichen Ort. Es ist daher schwierig zu entscheiden, ob in den Diagrammen Nr. 3 und 4 bereits Trinitrocellulose zugegen ist, weil die stärkste, erfahrungsgemäss im Diagramm zuerst auftretende Interferenz A_0 als sicheres Kennzeichen dafür ausscheidet. [4]) An der Stelle, an der die Interferenz 0 0 2 der natürlichen Cellulose auftreten müsste, erkennt man deutlich eine Schwärzung. Möglicherweise entspricht diese der genannten Interferenz, die infolge teilweiser Reversion der Hydratcellulose in die natürliche Cellulose auftritt.

entsprechend Präparat Nr. 4 und 5 in Tabelle 20). Aus diesen Röntgenaufnahmen sowie den anderen in Tabelle 20 beschriebenen ergibt sich zunächst in grundsätzlicher Übereinstimmung mit dem Verhalten natürlicher Fasern, dass Celluloseinterferenzen noch bei einem Stickstoffgehalt von 10·65 % deutlich erkennbar sind und erst bei einer Aufnahme von 11·47 % Stickstoff zugunsten der Interferenzen einer neuen Verbindung (Trinitrocellulose II?) verschwunden sind.

Eine Schwierigkeit der Deutung der Röntgenergebnisse bei der Nitrierung mercerisierter Ramie besteht darin, dass in dem Bereich unvollkommener Nitrierung, in dem noch die Interferenzen der Cellulose zu beobachten sind, neben den ursprünglich allein erkennbaren Interferenzen der Hydratcellulose auch Interferenzen auftreten, die unzweifelhaft der natürlichen Cellulose zuzuordnen sind [1 0 1, 1 0 $\bar{1}$, teilweise Reversion[1]) von Hydratcellulose in natürliche Cellulose].

Indessen dürfte die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung interessierende Feststellung über den Reaktionstyp durch diese Komplikation nicht beeinträchtigt werden.

Bemerkungen zu bekannten Auffassungen über den Verlauf der Cellulosenitrierung. Der aufgezeigte Reaktionstyp wird auch bei Veränderung der Nitrierbedingungen wiedergefunden, indem die Interferenzen der Cellulose ebenfalls erst bei höherem Stickstoffgehalt verschwinden. Dabei kann sich unter Umständen die Ausbildung des Röntgendiagramms des Reaktionsproduktes wesentlich ändern. Besonders bemerkenswert sind die Änderungen im Röntgenbild der Nitrierungsendprodukte bei höherem Wassergehalt des Nitriergemisches[2]). Das Röntgenbild derartiger mindernitrierter Fasern weicht oft erheblich von dem Röntgenbild ab, das gleich hoch nitrierte Fasern zeigen, die im Verlauf einer Hochnitrierung bei geringerem Wassergehalt des Nitriergemisches und vorzeitiger Unterbrechung der Nitrierbedingungen erhalten werden. Die Diagramme der minder-

[1]) Die Interferenz 0 0 2 der natürlichen Cellulose erscheint dabei im Sinne eines grösser werdenden Netzebenenabstands verschoben. Gleichzeitig erscheint das Intensitätsverhältnis der beiden Interferenzen, die ungefähr an der Stelle liegen, an der die Interferenzen 0 0 2 und 1 0 1 der mercerisierten Cellulose liegen, zugunsten der Interferenz 0 0 2 verschoben. Diese Änderungen der Äquatorialinterferenzen der mercerisierten Cellulose entsprechen sehr genau denen, die bei den Versuchen über die Reversion der Hydratcellulose in natürliche Cellulose über die Acetate beobachtet werden (K. Hess und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 7ff. 1930. Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1182, Anm. 26. 1931. Vgl. auch oben Tabelle 8).
[2]) E. Berl und R. Klaye, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen **2**, 403. 1907.

nitrierten Fasern, die als Endprodukt der Nitrierung mit entsprechend wasserhaltigen Nitriersäuren erhalten werden, ähneln denen unter den obigen Bedingungen (S. 173) aus mercerisierten Fasern erhaltenen hochnitrierten Produkte. Die Interferenzen dieser mindernitrierten Fasern werden oft so unscharf, dass man geneigt ist, sie einem amorphen Körper zuzuordnen.

Diese Beobachtungen geben Veranlassung, auf gewisse Vorstellungen über den Verlauf des Nitrierungsvorgangs zurückzukommen, die von anderer Seite geäussert worden sind. D. Miles und Mitarbeiter[1]) kommen auf Grund einer umfassenden röntgenographischen Untersuchung von nitrierten Ramiefasern, die in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen des Nitriergemisches erhalten wurden, zu der Auffassung, dass die Nitrierung zunächst an der Oberfläche der Micelle einsetzt. Die Reaktion schreitet dann infolge der locker gepackten Struktur der Cellulosemicelle („the accepted cellulosemodel is a loosely packed structure and has much free space between the hexose rings") nach innen fort und bildet dort entsprechend der Konzentration an Salpetersäure bzw. Wasser zunächst mindernitrierte Fadenmoleküle, so dass schliesslich alle Cellulosemoleküle annitriert sind. Dieser Zustand soll bei einem Stickstoffgehalt von 7·5 % erreicht sein, indem von diesem Stickstoffgehalt ab keine Celluloseinterferenzen mehr beobachtet werden. Dieses Reaktionsbild soll die von den Autoren in einer breiten Zone der Reaktionsbedingungen beobachteten unscharfen Röntgendiagramme (bis zu einem Stickstoffgehalt von etwa 10·3 %) verständlich machen. Bei der weiteren Hochnitrierung werden immer mehr Nitrogruppen in das Micellgitter eingebaut, wobei eine kontinuierliche Aufweitung des Gitters entsprechend der Masse aufgenommener Nitrogruppen bis zu einem Stickstoffgehalt von 12·7 bis 12·8 % erfolgt. Dies wird offenbar aus einer mit zunehmendem Stickstoffgehalt erkennbaren Veränderung der Lage gewisser Interferenzpunkte in den Diagrammen gefolgert („spots come up which . . . change continously"). Nach Massgabe der Besetzung der *OH*-Gruppen werden die unregelmässig gebauten mindernitrierten Fadenmoleküle in ihrem Bau regelmässiger und geben dadurch von etwa 12·8 % Stickstoffgehalt ab die Möglichkeit zur Bildung reflexionsfähiger Netzebenen der Trinitrocellulose.

---

[1]) F. D. Miles und M. Milbourn, J. physical Chem. **34**, 2598. 1930. F. D. Miles und J. Craik, J. physical Chem. **34**, 2607. 1930.

Dieses Bild des Reaktionsvorgangs, das auf Grund der röntgenographischen Untersuchung von Endzuständen bei der Nitrierung entwickelt worden ist, ähnelt weitgehend dem, das etwa zur gleichen Zeit von J. J. TRILLAT[1]) auf Grund ähnlicher Untersuchungen gegeben wurde.

Die röntgenographische Untersuchung der in Abhängigkeit von der Zeit erhaltenen mindernitrierten Reaktionsprodukte bestätigt den aus der Untersuchung von Endzuständen gefolgerten Reaktionsverlauf nicht.

Wie aus Tabelle 19 hervorgeht, beobachten auch wir bei kinetischen Versuchen unveränderte Cellulosediagramme bis zu einem Stickstoffgehalt der Faser von 6 bis 7 %, darüber hinaus treten aber keine Diagramme von amorphem Charakter oder nur solche mit sehr unscharfen Schwärzungen auf dem Film auf, sondern Mischdiagramme von unveränderter Cellulose mit Trinitrocellulose I. Erst oberhalb 11 % Stickstoff sind die Interferenzen der natürlichen Cellulose völlig verschwunden, nur das Diagramm der Trinitrocellulose I ist zu beobachten.

Das Auftreten der von MILES und TRILLAT beobachteten amorphen oder scheinbar amorphen Phase steht in keinem direkten Zusammenhang mit dem Mechanismus der Stickstoffaufnahme der Faser, sondern ist durch eine unter besonderen Nitrierbedingungen parallelgehende Umwandlung von natürlicher Cellulose in Hydratcellulose[2]) begründet. Diese mehr oder weniger weitgehende Umwandlung erfolgt nach den Beobachtungen von MILES unter den Bedingungen, unter denen mindernitrierte Fasern als Endprodukte der Nitrierung bzw. als scheinbare Endprodukte der Nitrierung erhalten werden (Erhöhung von Wasser- und Schwefelsäurekonzentration). In solchen Endprodukten liegen Mischkörper vor, die im wesentlichen durch die beiden Formen der Cellulose (natürliche Form und „Hydrat"-Form, besser als Form I und II zu bezeichnen) bedingt sind, und für die einerseits eine schlechtere Ausbildung der Kristallite erwartet werden kann, und andererseits Anlass zu Wanderungen von Schwärzungsstellen auf dem Film durch Superposition im Sinne der Ausführungen in der IX. Mitteilung[3]) gegeben sind (scheinbare kontinuierliche Wanderung von

[1]) J. J. TRILLAT, J. Physique Rad. (7) 1, 340. 1930. 2, 67. 1931. [2]) F. D. MILES und J. CRAIK, J. physical Chem. 34, 2616. 1930. Vgl. dazu auch E. BERL und G. RUEFF, Cellulosechemie 12, 58. 1931. [3]) Z. physikal. Ch. (B) 12, 269. 1931.

Interferenzen während Substitutionsvorgängen bzw. Quellungsvorgängen bei Cellulosefasern). Die von MILES im Gebiet der Bildung mindernitrierter Fasern beobachtete starke Faserquellung trägt dabei zu einer Verunschärfung der Interferenzen noch wesentlich bei [Auffassung der Quellung im Sinne von partieller Lösung des Cellulosederivats in den Hautkammern der Faser[1])]. In Bestätigung dieser Ausführungen führt die Nitrierung von mercerisierter Cellulose unter gleichen Bedingungen wie die Nitrierung von natürlicher Cellulose über eine teilweise Reversion von mercerisierter Cellulose in natürliche Cellulose zu hochnitrierten Fasern (13·7 % N), die unscharfe Röntgenbilder zeigen (Tabelle 20). Die unscharfen Röntgenbilder derartiger hochnitrierter Fasern belegen, dass unscharfe Röntgendiagramme von Nitrocellulose nicht zwangsläufig mit einer unregelmässigen Besetzung der Cellulosemoleküle mit NO_2-Gruppen zusammenhängen. Die teilweise Reversion von Hydratcellulose in natürliche Cellulose bietet eine genügend sichere Grundlage für die Annahme, dass die unscharfen Diagramme der Nitrierungsprodukte durch den Mischcharakter der Präparate im Sinne der Bildung von mindestens zwei den beiden Formen der Cellulose entsprechenden Trinitraten der Cellulose begründet sind.

Andererseits erkennt man bei der zeitlichen Verfolgung des Nitriervorgangs von natürlichen Fasern unter den von MILES angegebenen Bedingungen, die zu mindernitrierten Fasern mit den unscharfen Diagrammen führen, im frühen Stadium der Nitrierung (bis zu 6 bis 7 %) neben den Interferenzen der natürlichen Cellulose die der Hydratcellulose. Also auch unter diesen Nitrierbedingungen ist Veranlassung zur Bildung zweier Trinitrocellulosen gegeben, wobei als weitere Komponenten im Reaktionsendprodukt die beiden Cellulose-Formen selbst oder, was mit den bis heute zur Verfügung stehenden Methoden nicht direkt nachweisbar ist, niedernitrierte Cellulosemoleküle hinzukommen, deren Konstitution vorläufig noch unbekannt ist.

Aus diesen Versuchen geht unter Berücksichtigung des umfangreichen Versuchsmaterials von MILES und seinen Mitarbeitern hervor, dass in einem breiten Gebiet der Nitrierbedingungen die Nitrierung der Cellulose unter teilweiser Umwandlung bzw. Rückverwandlung des Kohlenhydrats in die andere Form erfolgt. Die Verhältnisse liegen

---

[1]) K. HESS, Z. angew. Ch. **43**, 471. 1930.

offenbar analog den früher für die Acetylierung[1]) aufgefundenen, wobei wir der Möglichkeit einer Reversion von Hydratcellulose in natürliche Cellulose erstmalig begegnet sind, und wobei gezeigt werden konnte, dass die Schärfe der Interferenzen des Celluloseacetats offenbar in dem Masse zunimmt, als die Acetylierungsbedingungen die Bildung einer der beiden Formen der Cellulose begünstigen. Während es bei der Acetylierung der Cellulose bisher nur gelungen ist, scharfe Diagramme des der Hydratcellulose entsprechenden Acetats (Acetat II) zu erhalten (man vgl. z. B. das Röntgendiagramm in Fig. 14 auf S. 183), und das der natürlichen Cellulose entsprechende Acetat (Acetat I) vorerst nur in Form von Mischdiagrammen von Acetat I und II bekannt ist, scheinen die Verhältnisse bei der Nitrocellulose umgekehrt zu liegen, indem Nitrierbedingungen bekannt sind, unter denen eine bevorzugte Bildung des der natürlichen Cellulose entsprechenden Nitrats (Trinitrocellulose I) erfolgt, so dass bisher nur das Diagramm dieser Form in leidlicher Schärfe beobachtet wird.

Aus den geschilderten Verhältnissen geht sicher hervor, dass zur Beurteilung des Reaktionsablaufs in Cellulosefasern die röntgenographische Verfolgung der Umsetzung in Abhängigkeit von der Zeit geeigneter ist, als die röntgenographische Untersuchung von unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Reaktionsendprodukten.

g) Zusammenfassung und Folgerungen.

Vergleicht man die im vorangehenden untersuchten Cellulosereaktionen, so fällt auf, dass sie grundsätzlich alle gleichartig verlaufen. Durch gleichzeitige Verfolgung der Reaktionen durch chemisch-analytische und röntgenographische Methoden ist die permutoide Reaktionsweise auszuschliessen.

Die Argumente, die früher für die permutoide Reaktionsweise herangezogen worden sind, wie z. B. Umsetzbarkeit der Fasern unter Erhaltung der äusseren Form der Fasern und der Orientierung der Micellarreihen in den Fasern, lassen sich auf Umstände zurückführen, die zu der chemischen Reaktion selbst in keiner direkten Beziehung stehen (Durchführung der Reaktion in Medien, die die Inhaltssubstanz der Fasern nicht lösen, sowie bei Abwesenheit solcher Substanzen, die das Fremdhautsystem der Fasern zerstören; Durchführung der Reaktion mit gespannten Fasern). Andere Argumente, wie z. B. aus

[1]) Z. physikal. Ch. (B) 7, 7f. 1930.

Tabelle 21. Zusammenfassung der Röntgenergebnisse

Cellulosederivat	Bereich, in dem nur Celluloseinterferenzen auftreten (natürliche Cellulose oder Hydratcellulose)		
	Prozentgehalt an Substituent[1]	Zahl der Substituenten je C_6	Prozentgehalt an Endprodukt
Triacetylcellulose I	0—36·8	0—1·34	0—58·9
Triacetylcellulose II aus merc. Cellulose	0—42·45	0—1·63	0—68
Triacetylcellulose II aus natürl. Cellulose	0—43·52	0—1·69	0—69·6
Tripropionylcellulose	0—29·43	0—0·83	0—43·8
Tributyrylcellulose	0—31·68	0—0·75	0—44·6
Tripalmitylcellulose	—	—	—
Tristearylcellulose	0—16·2	0—0·11	0—18·2
Trinitrocellulose	0—6·97	0—1·04	0—49·2
Trimethylcellulose	0—9·9	0—0·54	0—21·7
Acetylcelluloseverseifung	—	1·8—0·95[2]	—

phasentheoretischen Überlegungen[3]) gezogene Folgerungen oder das von E. Berl und Mitarbeitern[4]) festgestellte scheinbare Estergleichgewicht[5]) zwischen faseriger Nitrocellulose und Reaktionsmedium, die zur Begründung der permutoiden Reaktionsweise der Cellulose herangezogen wurden[6]), werden durch die besonderen Umstände verständlich, unter denen sich die heterogene Reaktion abspielt (leichte Zugänglichkeit der Micelle innerhalb der Fasern sowie Form und Grösse der Micelle, durch die eine grosse innere Oberfläche bedingt[7]) ist).

[1]) Bei den Fettsäureestern Prozent Fettsäure, nicht Fettsäureradikal. [2]) Auftreten einer Schwärzung an Stelle von 0 0 2 der natürlichen Cellulose. Die Identifizierung des Punktes 0 0 2 der natürlichen Cellulose ist bei Verseifungsprodukten von Acetylcellulose I unsicher, weil nach der vollständigen Verseifung von Acetylcellulose I immer Röntgenogramme beobachtet werden, bei denen die an Stelle von 0 0 2 liegende Interferenz gegenüber der der natürlichen Ramie verschoben ist (Mercerisationseffekt?). [3]) An Gleichgewichtskurven für die Umsetzung von Cellulose in Abhängigkeit von der Konzentration. Vgl. dazu J. d'Ans u. A. Jäger, Cellulosechemie **6**, 150. 1925. H. Mark und K. H. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 133. 1929. [4]) E. Berl und R. Klaye, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen **2**, 403. 1907. Vgl. dazu auch K. Hess und C. Trogus, Z. angew. Ch. **44**, 825. 1931. [5]) Vgl. dazu F. D. Miles und M. Milbourn, loc. cit., S. 2603 und 2604. [6]) K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 127 bis 129. Vgl. auch W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 197; sowie H. Mark in Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, S. 1016. 1931. [7]) Über die Gültigkeit der Phasenregel bei Systemen mit grosser spezifischer Oberfläche vgl. N. v. Raschevsky, Z. Physik **53**, 107. 1929.

bei mindersubstituierten Ramiefasern.

	Bereich des Mischdiagrammes (Interferenzen von Cellulose und Endprodukt)				Bereich, in dem nur die Interferenzen des Endproduktes auftreten		
	Prozentgehalt an Substituent	Zahl der Substituenten je C_6	Prozentgehalt an Endprodukt		Prozentgehalt an Substituent	Zahl der Substituenten je C_6	Prozentgehalt an Endprodukt
oberhalb	36·8 —58·1	1·34—2·70	58·9—93		59·38—62·5	2·74—3·00	94 —100
oberhalb	42·45—51·88	1·63—2·20	68 —83		55 —60·8	2·42—2·87	88 — 97·5
	43·52—57·78	1·69—2·62	69·6—92·5		—	—	—
	36·5 —59·8	1·1 —2·4	54·2—89·0	oberhalb	59·8 —64·6	2·4 —2·77	89·0— 96·0
	34·98—63·63	0·85—2·07	49·3—89·6	oberhalb	63·63—66·5	2·07—2·24	89·6— 93·6
	36·4	0·35	41·5		71·0 —87·3	1·32—2·95	81·0— 99·7
	62·3	0·85	70·5		88·5	2·84	99·6
	8·7 —11·0	1·30—1·98	61·5—77·6		11·0 —13·8	1·98—2·88	77·6— 98·0
	12·4 —27·50	0·69—1·64	27·2—60·2		30 —45·0	1·92—2·96	65·8— 98·6
	—	2·34—1·80	—		—	2·34	—

In Tabelle 21 sind die für die Ableitung der heterogenen Natur der Cellulosereaktionen interessierenden Ergebnisse zusammengestellt. Man kann danach bei allen Reaktionen drei Reaktionsbereiche unterscheiden:

1. Bereich, in dem im Röntgenbild nur die Interferenzen der Cellulose erkennbar sind;

2. Bereich, in dem neben den Interferenzen der Cellulose die Interferenzen des Reaktionsendproduktes beobachtet werden;

3. Bereich, in dem nur die Interferenzen des Endproduktes auftreten.

Der 1. Bereich ist von besonderem Interesse, weil durch ihn die Menge an entstandenem Reaktionsprodukt festgelegt ist, für die keine gittermässige Ordnung in Betracht kommt. Die grosse Menge des Reaktionsproduktes, das in diesem Bereich der röntgenographischen Erkennbarkeit entgeht (bis zu 69·6 % bei der Bildung von Triacetylcellulose II) schliesst die Möglichkeit aus, dass diese Menge auf der Faseroberfläche[1]) angeordnet ist und damit auch die Vorstellung, dass die Reaktion von der Faseroberfläche aus nach dem Faserinnern fortschreitet (Herzog und Londberg, Atsuki), denn in diesem Falle wäre zu erwarten, dass bereits nach einem Umsatz von etwa 6 % der Cellulose die Interferenzen des Reaktionsproduktes sicher auf-

[1]) 1 cm^3 Ramie hat eine Oberfläche von etwa 0·1 m^2.

treten[1]). Da von der Möglichkeit abgesehen werden kann, dass die grosse Menge gittermässig nicht geordneten Reaktionsproduktes neben kristallisierter Cellulose durch die Anwesenheit einer erheblichen Menge amorpher Cellulose in den Ausgangsfasern bedingt ist (vgl. S. 184), bleibt als wahrscheinlichste Erklärung die Annahme, dass die röntgenographisch unsichtbare Menge Reaktionsprodukt an der Micelloberfläche liegt, die nach den geschätzten Micellgrössen je 1 cm^3 Ramie etwa 600 m^2 beträgt[2]). In diesem Reaktionsbereich ist die Reaktion daher als eine Oberflächenreaktion aufzufassen, die sich an der Kristallitoberfläche abspielt. Um sie möglichst ideal zu gestalten, ist es notwendig, dass das Reaktionsmittel ungestört an die Kristallitoberfläche gelangen kann (entsprechende Vorbehandlung der Faser, vgl. S. 169 und 204). Der oft festgestellte günstige Einfluss der Faserquellung auf die Umsatzgeschwindigkeit[3]) wird in dem Sinne verständlich, dass durch die Quellung die intermicellaren Räume vergrössert werden (S. 166) und dadurch der Zutritt des Reagens zur Micelloberfläche erleichtert wird.

Im 2. und 3. Bereich schreitet die Reaktion von der Micelloberfläche nach dem Micellinnern fort, so dass bald eine zur Reflexion genügende Anzahl von Netzebenen ausgebildet wird (topochemisch-heterogene Reaktion). Der Fortschritt der Reaktion ist in diesen Bereichen von der Diffusionsgeschwindigkeit der flüssigen Reaktionskomponenten durch die bereits reagierte Micellschicht bis zur Oberfläche des unangegriffenen Cellulosekerns abhängig, so dass auch die Reaktion im 2. und 3. Bereich als eine Art Oberflächenreaktion (Reaktion an der Grenzfläche zwischen noch unangegriffener Cellulose und reagierter Schicht) betrachtet werden kann, die durch die Diffusionsgeschwindigkeit der flüssigen Reaktionskomponenten in der reagierten Schicht geregelt wird. In diesen Bereichen ist die Reaktion durch die Gegenwart von Stoffen zu beeinflussen, die das Gitter der gebildeten Schicht Reaktionsprodukt so verändern, dass es für die Moleküle des Reagens durchlässig wird[4]) (z. B. unter Bildung einer Doppelverbindung mit grösseren Gitterkonstanten, Beispiel: Acetylcellulose-Benzol).

---

[1]) Geschätzt aus der Faseroberfläche und unter der Annahme, dass nach dem Umsatz von 100 Micellschichten bereits Reflexion erfolgt (vgl. dazu die Überlegungen von Miles, J. physical Chem. **34**, 2619. 1930); auf die Dicke einer Ramiefaser von 90 μ kommen etwa 10000 Micelle. [2]) Vgl. Lieb. Ann. **466**, 46. 1928. Durch einen Druckfehler ist dort 6000 statt 600 m^2 angegeben. [3]) Z. B.: E. Knoevenagel, Kollch. Beih. **13**, 193. 1921. [4]) Gegenüber dem aus der vorliegenden Untersuchung hervorgehenden Nachweis, dass bei entsprechender

Diese beiden Reaktionsbereiche fallen in das Gebiet des nahezu horizontalen Astes der Reaktionskurve. Der Übergang des Steilanstiegs in diesen „horizontalen“ Ast kommt dadurch zustande, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch die steigende Dicke der durch Diffusion zu passierenden Schicht Reaktionsprodukt als auch durch Abnahme der reagierenden Oberfläche des restlichen Cellulosekerns verlangsamt wird. Auffallend ist, dass die Interferenzen des Cellulosekerns so spät verschwinden (z. B. für Acetylcellulose erst bei Anwesenheit von 80 bis 90 % Endprodukt). Diese Erscheinung dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Micelldicke grösser ist, als man bisher annahm[1]).

Man muss demnach für Cellulose als Idealreaktion die micellare Oberflächenreaktion annehmen.

Da man aus dem Steilanstieg der Reaktionskurven folgern muss, dass die chemische Reaktionsgeschwindigkeit gross, aus dem „horizontalen“ Kurvenabschnitt aber, dass die Diffusionsgeschwindigkeit klein ist, ergibt sich ein grosses Verhältnis $\frac{R}{D}$. Dies bedeutet, dass

Vorbehandlung der Fasern (Entfernung bzw. teilweise Entfernung der intermicellaren Fremdsubstanzen) diese für das Reagens bis zur Micelloberfläche durchlässig sind, tritt offenbar das für eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Cellulosereaktionen für notwendig erachtete Lösungsvermögen des Reagens für die Fasern in den Hintergrund (W. Frey und E. Elöd, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2558. 1931). Tatsächlich lässt sich z. B. die vollständige Acetylierung von Cellulosefasern bei entsprechender Vorbehandlung der Fasern und Wahl des geeigneten „Katalysators“ (Sulfoessigsäure) in wenigen Minuten im Faserverband durchführen, ohne dass praktisch beachtenswerte Mengen der Fasern in Lösung gehen (bei Anwendung von 1·18 % Sulfoessigsäure unter den in Tabelle 4 angegebenen Bedingungen werden von gut gereinigter Ramie in 15 Minuten 61·2 % Essigsäure aufgenommen, vgl. auch Fig. 2, Kurve 5). Für die Beurteilung des Einflusses des Katalysators für die Umsatzgeschwindigkeit scheint neben einer bisher noch nicht geklärten Teilnahme am Elementarprozess einerseits seine Teilnahme an der in Frage stehenden Gitterbeeinflussung der reagierten Micellschichten im Sinne einer Erhöhung ihrer Durchlässigkeit für das Agens in Frage zu kommen, andererseits kommt ihm auch eine besondere Wirkung in bezug auf den Transport der Reaktionsteilnehmer an den Reaktionsort in dem Sinne zu, dass er die den Faserbau bedingenden Bauelemente schwächt oder zerstört bzw. so verändert (dabei ist auch an eine Erhöhung der Benetzbarkeit zu denken), dass der Zutritt der Reaktionsteilnehmer erleichtert wird.

[1]) Nach den bekannten Schätzungen der Micelldicke von 30 bis 60 Å liegen nur 7 bis 14 Netzebenen nebeneinander.

die Reaktion flächenweise nach dem Micellinnern fortschreitet[1]). Bei entsprechender Änderung dieses Verhältnisses, z. B. durch Beeinflussung der Diffusionsverhältnisse innerhalb des Micells (z. B. durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration), ist der Übergang dieser Flächenreaktion in eine Zonenreaktion denkbar, die im Grenzfall zur permutoiden Reaktion führen könnte. Experimentelle Anhaltspunkte dafür konnten aber bisher noch in keinem Falle gefunden werden.

Infolge der natürlichen Architektur der Fasern, die durch die Vorbehandlung mehr oder weniger regelmässig beeinflusst werden kann, kann das gegebene Idealbild vom Reaktionsverlauf an Cellulosefasern in dem Sinne Störungen erfahren, dass in einer Faser Bereiche leichter Zugänglichkeit neben solchen geringer Zugänglichkeit vorhanden sind, so dass es zu einem ungleichmässigen Ablauf der geschilderten Reaktion kommt (vgl. z. B. Kurven 1 und 2 in Fig. 2). Diese Störungen sind indessen nicht grundsätzlicher Natur und können durch eine zweckentsprechende Vorbehandlung des Ausgangsmaterials in den meisten Fällen weitgehend ausgeschaltet werden.

Aus der röntgenographischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs geht hervor, dass sich in keinem der untersuchten Fälle die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der bekannten kinetischen Gleichungen für das homogene System ergeben hat, obwohl sich der Ablauf der Reaktion mitunter formal durch derartige Gleichungen wiedergeben lässt. In anderen Fällen lassen sich die Reaktionen durch Gleichungen wiedergeben, die Diffusionsgrössen enthalten. Im Rahmen des aus Röntgenaufnahmen gefolgerten Reaktionsablaufs gewinnen derartige Fälle besonderes Interesse, da sie Voraussetzungen enthalten, die mit den röntgenographischen Folgerungen im Einklang stehen. Es ist anzunehmen, dass auch bei den Reaktionen Diffusionsgrössen in der Reaktionsgleichung enthalten sind, die scheinbar den Gleichungen für eine homogene Reaktion folgen, die aber bei der rechnerischen Behandlung nicht zum Ausdruck kommen.

Es liegt nahe, auf Grund der entwickelten Vorstellung von der Reaktionsweise der Cellulose das in Tabelle 21 zusammengestellte Versuchsmaterial zur Berechnung der inneren Oberfläche der Cellulose zu verwerten, da der maximale Gehalt an Substituent im 1. Bereich als Mass für die maximale freie Oberfläche aufgefasst werden kann.

[1]) Dies ist auch die Ursache dafür, dass bisher nur das Endprodukt der chemischen Reaktion in gittermässiger Ordnung erhalten werden konnte (vielleicht liegt eine Ausnahme bei der Methylierung der Cellulose vor).

In Tabelle 22 sind die Werte für die so berechnete innere Oberfläche für 1 cm³ Fasern zusammengestellt.

Tabelle 22. Bestimmung der inneren Oberfläche von Ramie.

Cellulosederivat	Menge Endprodukt, das im Röntgenbild unsichtbar bleibt		Berechnete Micelloberfläche pro cm³ Ramie in cm²
	in Gewichtsprozent	Umgesetzte Mole C_6/1 cm³ Cellulose	
Triacetylcellulose I . . .	58·9	0·00337	$7·06 \cdot 10^6$
Triacetylcellulose II aus merc. Ramie	68	0·00383	$8·02 \cdot 10^6$
Triacetylcellulose II aus natürl. Ramie	69·6	0·00392	$8·21 \cdot 10^6$
Tripropionylcellulose . .	43·8	0·00216	$4·53 \cdot 10^6$
Tributyrylcellulose	44·6	0·00195	$4·09 \cdot 10^6$
Trinitrocellulose I	49·2	0·00269	$5·64 \cdot 10^6$
Trimethylcellulose	21·7	0·00174	$3·64 \cdot 10^6$

Zur Durchführung der Berechnung wurde mit Hilfe der Loschmidtschen Zahl den Dimensionen einer C_6-Gruppe (5·15 · 7 · 3 Å) und der in Spalte 3 der Tabelle 22 angegebenen Menge Cellulosederivat, die im Röntgendiagramm nicht sichtbar ist, die Fläche ermittelt, die die je Kubikzentimeter umgesetzte Cellulosemenge bei molekularer Ausbreitung im Maximum bedeckt[1]) (spez. Gewicht der Cellulose zu 1·62 angenommen). Die Sicherheit der in Spalte 4 (Tabelle 22) angegebenen Werte für die Micelloberfläche je Kubikzentimeter Cellulose hängt einerseits von der Empfindlichkeit der Röntgenmethode, andererseits von der Zahl der Netzebenen ab, die umgesetzt sein müssen, um Interferenzen zu erzeugen. Da im vorliegenden Falle die vereinfachende Annahme gemacht wurde, dass Interferenzen des Endprodusktes auftreten, sobald eine zweite, nach innen folgende Molekülllage angegriffen wird, stellen die berechneten Werte Maximalwerte dar. Der Vergleich dieser Werte mit den bekannten, aus anderen röntgenographischen Messungen geschätzten Werten[2]), zeigt befriedigende Übereinstimmung.

Das röntgenographische Verhalten partiell umgesetzter Cellulosefasern ist auch für die Beurteilung anderer Erscheinungen beachtenswert.

[1]) 1 cm³ Cellulose selbst bedeckt bei dieser Berechnungsweise im Maximum eine Fläche von $2·1 \cdot 10^7$ cm². [2]) H. Mark und K. H. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) 2, 128. 1929.

Da bei Reaktionen im Faserverband, die zunächst umgesetzten Faseranteile im Röntgenbild nicht erkennbar sind, erscheint es unzulässig, aus dem Vergleich der Intensitäten partiell umgesetzter Fasern mit denen künstlicher Mischungen aus Ausgangsmaterial und Reaktionsendprodukt weitergehende Folgerungen zu ziehen[1]).

Bei allen Gebilden mit grosser innerer Oberfläche ist eine analoge Reaktionsweise zu erwarten. Man kann daher annehmen, dass besonders auch andere, natürlichen Wachstumsprozessen entstammende Gebilde nach der micellarheterogenen Reaktionsweise umgesetzt werden. So beobachtet man nach den Untersuchungen von E. SCHMIDT[2]) im Falle der Vergesellschaftung der Cellulose mit Xylan im Buchenholz ein konstantes, annähernd ganzzahliges Verhältnis von Xylan zu Cellulose ($3\,C_6H_{10}O_5 : 1\,C_5H_8O_4$). Andererseits geht aus Versuchen mehrerer Autoren hervor, dass Holz, und im besonderen auch Buchenholz, nur das, wenn auch unscharfe Röntgenbild der Cellulose zeigt, das in dem Masse[3]) schärfer wird, in dem die Nichtcellulosestoffe entfernt werden. Die röntgenographischen Ergebnisse bei der Veresterung der Cellulose legen daher die Auffassung nahe, dass das annähernd ganzzahlige Verhältnis von Cellulose zu Xylan im Holz pseudostöchiometrischer Natur ist[4]), d. h. nur den Ausdruck für eine regelmässige Verteilung des Xylans über die Micelloberfläche im Holz darstellt.

Wir danken der I. G. Farbenindustrie A.-G. für die Bereitstellung von Mitteln, die diese Untersuchung ermöglicht haben, und im besonderen Herrn Direktor Dr. HANS KÜHNE, Leverkusen, für sein förderndes Interesse. Ausserdem sprechen wir Herrn Prof. BODENSTEIN für wertvolle Ratschläge bei der Zusammenstellung der Abhandlungen unseren wärmsten Dank aus.

[1]) F. D. MILES und J. CRAIK, J. physical Chem. **34**, 2611. 1930. W. SCHRAMEK, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 462. 1931. [2]) E. SCHMIDT, Y. TANG und W. JANDEBEUR, Cellulosechemie **12**, 203. 1931. [3]) K. HESS, M. LÜDTKE und H. REIN, Lieb. Ann. **466**, 64. 1928. [4]) H. MARK und K. H. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 136. 1929.

Beziehungen zwischen Kristallstruktur und chemischer Formel des Apatits.

Von

Martin Mehmel.

(Aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig. N. F. Nr. 294.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 31.)

Die kristallographischen und chemischen Eigenschaften des Apatit werden diskutiert und auf Grund röntgenographischer Untersuchungen die Kristallstruktur beschrieben. Aus der Struktur wird eine Konstitutionsformel für den kristallisierten Zustand abgeleitet, die sich als Komplexformel mit dem Anion Fluor als Zentralatom schreiben lässt. Weiterhin werden die Spaltbarkeit, die isomorphen Beziehungen und die morphotropen Änderungen erörtert und ein Vergleich mit den anderen Mineralien der Apatitgruppe Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit durchgeführt.

1. Kristallographische Beobachtungen.

Da der Apatit sehr häufig mit anderen Mineralien wie Fluorit, Aquamarin und Chrysolith verwechselt wurde, so erhielt er von A. G. Werner den merkwürdigen Namen „Apatit", der nichts anderes als „Betrüger" bedeutet. Wegen seiner grünlich-gelben Farbe wurde er früher auch verschiedentlich als „Spargelstein" bezeichnet. Er kristallisiert in der hexagonal-dipyramidalen Klasse [6 *pi* nach Rinne[1]), Fig. 1]. Das kristallographische Achsenverhältnis ist im Mittel $a : c = 1 : 0{\cdot}7346$[2]). Die Symmetrie ist deutlich an Hand von Ätzfiguren zu erkennen, was erstmalig von Baumhauer[3]) an der Fläche (0 0 0 1) nachgewiesen wurde.

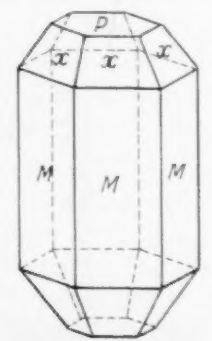


Fig. 1. Allgemeine Flächenform des Apatits. $P = 0001$, $x = 10\bar{1}1$, $M = 10\bar{1}0$.

Die Versuche Baumhauers wurden durch meine Versuche bestätigt und durch Ätzversuche auf der Fläche (1 0 $\bar{1}$ 0) erweitert. Als Ätzmittel

[1]) F. Rinne, Zur Nomenklatur der 32 Kristallklassen. Ber. Sächs. Ges. **XL**, Nr. V. 1929. [2]) Das Achsenverhältnis ändert sich etwas mit der chemischen Zusammensetzung; der hier angegebene Wert ist daher nur als Durchschnittswert zu betrachten. [3]) Baumhauer, Resultate der Ätzmethode, Leipzig 1894.

wurde ein Gemisch von HCl und H_2SO_4 im Verhältnis 2 : 1 mit 12 Teilen Wasser verwendet. Die Ätzdauer betrug 1 bis 2 Minuten. Die Ergebnisse sind aus den Fig. 2 und 3 ohne weiteres ersichtlich. Die röntgenographische Symmetrie im LAUE-Diagramm steht nach H. HENTSCHEL[1]) mit den kristallographischen Beobachtungen im Einklang.

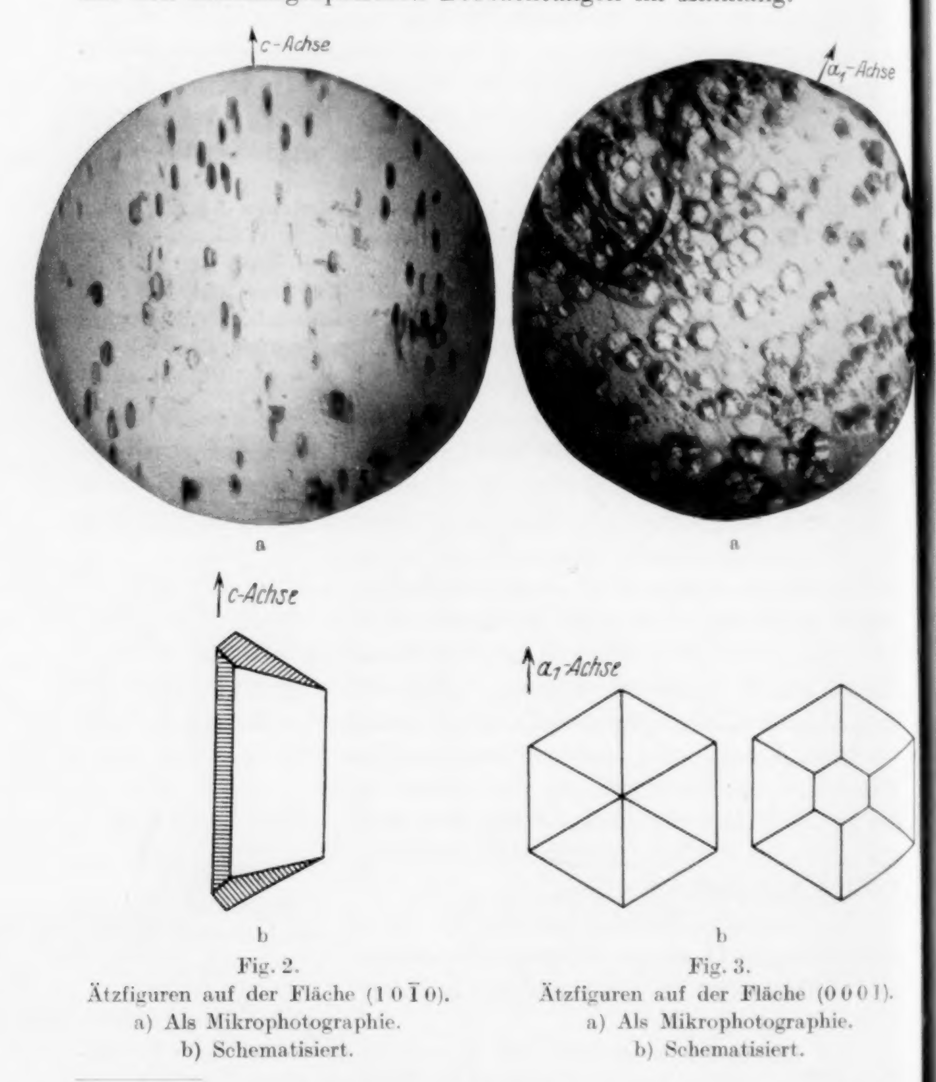


Fig. 2.
Ätzfiguren auf der Fläche $(1 0 \bar{1} 0)$.
a) Als Mikrophotographie.
b) Schematisiert.

Fig. 3.
Ätzfiguren auf der Fläche (0 0 0 1).
a) Als Mikrophotographie.
b) Schematisiert.

[1]) H. HENTSCHEL, Röntgenographische Untersuchungen am Apatit. Ztrblt. Min. 1923, Nr. 20, 609 bis 626.

2. Chemische Zusammensetzung und Analysen.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung ist der Apatit das als natürliches Mineral verbreitetste und wichtigste Phosphat, dessen Phosphorsäure-, Chlor- und Fluorgehalt schon frühzeitig durch die Arbeiten von Klaproth u. a. erkannt wurde.

Manche Varietäten sind ausserdem durch einen Gehalt an seltenen Erden ausgezeichnet. So konnte unter anderen im Apatit der norwegischen Augit-Syenite bis zu 5% Ceroxydul beobachtet werden, welches eindeutig nicht von eingeschlossenem Kryptolith herrührte. Cossa[1]) fand auf spektroskopischem Wege in verschiedenen Apatiten ausser Cer auch Lanthan und Didym, die aber wahrscheinlich von sehr feinen Einschlüssen von Kryptolith herrühren, wie dies besonders H. Fischer[2]) am Apatit von Arendal nachweisen konnte. Von Zambonini[3]) wurde auch Praseodym im Apatit gefunden. V. M. Goldschmidt kommt auf Grund seiner zahlreichen Untersuchungen an Mineralien mit seltenen Erden zu der Auffassung, dass, wenn in einem Mineral eine seltene Erde auftritt, auch alle anderen zugegen sein können, da die seltenen Erden alle nahezu das gleiche Atomvolumen haben. Inwieweit die seltenen Erden in das Gitter des Apatits eingehen, lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen, da hierüber noch keine experimentellen Untersuchungen vorliegen, die aber im Anschluss an die strukturellen Untersuchungen vorgenommen werden sollen. Wahrscheinlich wird es aber so sein, dass die seltenen Erden an Stelle von Calcium in das Gitter eintreten, wie dies an zahlreichen anderen Beispielen von V. M. Goldschmidt gezeigt werden konnte, wo besonders das Calcium durch Yttrium und Cer leicht vertreten werden kann.

Zur allgemeinen Orientierung ist eine kleine Auswahl neuerer Analysen in der Tabelle 1 zusammengestellt, woraus ersichtlich ist, dass der Gehalt an CaO und P_2O_5 in allen Analysen nahezu konstant ist. Der Chlor- und Fluorgehalt dagegen ist je nach dem Vorkommen variabel und führte schon frühzeitig zu einer Klassifizierung der Apatite in Fluorapatite, Chlorapatite und die grosse Reihe von Mischapatiten. Auf die Analysen der Manganapatite und diejenigen mit seltenen Erden soll hier nicht eingegangen werden[4]).

---

[1]) Cossa, Tras. Acc. Linc. **3**, 17. 1878. Mem. Acc. Sci. Torino **28**, 30. 1876.
[2]) H. Fischer, Z. Krist. **4**, 374. 1880. [3]) Zambonini, Z. Krist. **40**, 223. 1905.
[4]) Vgl. hierüber die ausgezeichnete Zusammenstellung von M. Seebach in Doelters Handbuch der Mineralchemie, Bd. III.

Tabelle 1. Auswahl einiger Apatitanalysen.

	F-Apatit		*Cl*-Apatit	*F*-*Cl*-Apatit				
Fundort:	Ontario		Schottland	Gellivare	Tirol	Jumilla	Epprechtstein	Jumilla
(Na_2O)	0·92	0·90	—	—	—	—	0·95	—
(K_2O)	0·50	0·47	—	—	—	—	1·03	—
MgO	1·34	1·22	—	—	—	—	0·16	Spur
CaO	54·67	54·74	53·92	55·20	55·00	54·95	53·63	55·97
SiO_2	—	—	1·50	—	—	—	—	0·25
MnO	—	—	—	—	—	—	0·73	—
(Al_2O_3)	—	—	—	—	—	Spur	0·22	—
(Fe_2O_3)	0·49	0·48	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	39·68	39·74	39·55	41·81	41·91	41·71	41·18	41·55
F	3·75	3·68	—	3·67	3·58	3·54	2·41	1·95
Cl	—	—	1·85	0·19	0·20	0·47	0·04	0·94
(CO_2)	—	—	—	—	—	—	—	1·42
H_2O	0·12	0·10	3·16	—	—	—	0·37	—
Glühverlust	—	—	—	0·28	—	—	0·29	—
Summe	101·47	101·39	99·98	101·39	100·87	100·67	101·52	100·81
Analytiker	JANNASCH		HANCOCK	PETERSSON	CARNOT		K. WALTER	HOSKINS-ABRAHALL

Die interessante Frage der Mischkristallbildung von *Cl*- und *F*-Apatit auf Grund zahlreicher synthetischer Versuche geklärt zu haben, ist das Verdienst von R. NACKEN[1]). Er konnte in eindeutiger Weise die Bildungsbedingungen der *Cl*- und *F*-Apatite aus den Komponenten im Schmelzfluss (Calciumphosphat, Flussspat, Calciumchlorid) herleiten.

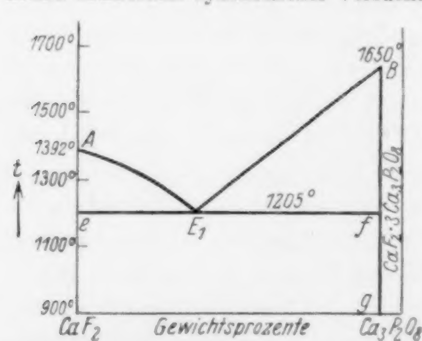


Fig. 4. Zustandsdiagramm des Teilsystems CaF_2—$Ca_3P_2O_8$ nach R. NACKEN.

Der Fluorapatit bildet sich hierbei sehr leicht aus Schmelzen von Flussspat mit überschüssigem Calciumphosphat, als einseitig begrenzte Nädelchen, die infolge des raschen Wachstums im Innern häufig einen hohlen Kanal zeigen. Eine Erscheinung, die verschiedentlich auch an natürlichen Kristallen beobachtet wurde.

Das Zustandsdiagramm ist in Fig. 4 wiedergegeben. Der Punkt *g*, der dem Verbindungsverhältnis $CaF_2 : Ca_3P_2O_8 = 1:3$ entspricht, rückt sehr weit nach rechts. Das Eutektikum (1205°) gleicht einer Zusammensetzung von 64% CaF_2 und 36% $Ca_3P_2O_8$.

[1]) R. NACKEN, Über die Bildung des Apatit. Ztrblt. Min. **1912**, Nr. 12, 545.

Eine Mischbarkeit im kristallisierten Zustand ist nicht vorhanden. Eine erstarrte Schmelze mit überwiegendem CaF_2-Gehalt zeigt skelettförmig ausgebildeten Fluorit in dichter eutektischer Grundmasse. Eine solche mit mehr als 36 % $Ca_3P_2O_8$ lässt deutlich spiessige Apatitnadeln mit sechsseitigem Durchschnitt neben strahliger Grundmasse erkennen.

Etwas komplizierter liegen nach R. NACKEN die Verhältnisse beim Chlorapatit. Dieser bildet sich zwar auch aus der Schmelze von Calciumchlorid und Calciumphosphat bei einer Temperatur von 1040° als Bodenkörper in Form von kurzprismatischen Säulchen, die an beiden Seiten unvollkommen pyramidal begrenzt sind, aber nur, wenn ein Überschuss von Calciumphosphat vorhanden ist. Bei geringem Gehalt der Schmelze an Calciumphosphat bildet sich dagegen Chlocalciumwagnerit von der Zusammensetzung $CaCl_2 . Ca_3P_2O_8$.

Der Chlorcalciumwagnerit mit dem inkongruenten Schmelzpunkt bei 1040° zerfällt beim Erhitzen in *Cl*-Apatit und eine 12 % Calciumchlorid enthaltende Schmelze (vgl. Fig. 5).

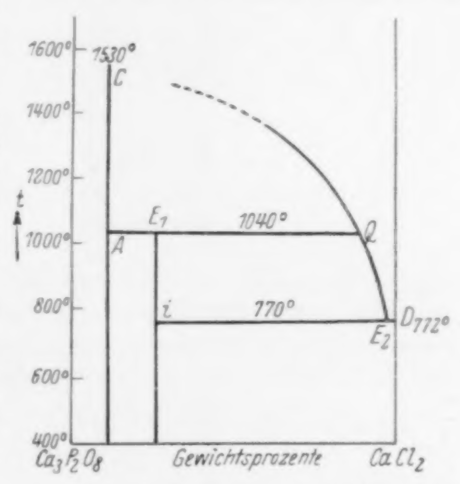


Fig. 5. Zustandsdiagramm des Teilsystems $CaCl_2$—$Ca_3P_2O_8$ nach R. NACKEN.

Bei einem Gehalt der Schmelze von über 12 % $CaCl_2$ wird der primär auskristallisierende Chlorapatit teilweise, und bei einem Gehalt von über 27 % vollständig in Chlorcalciumwagnerit umgewandelt. Die Umwandlung kann jedoch durch rasches Abkühlen verhindert werden, so dass Chlorapatit und Chlorcalciumwagnerit nebeneinander auftreten. Beim langsamen Abkühlen entstehen sehr häufig Paramorphosen von Chlorcalciumwagnerit nach Apatit.

Welche Rolle der Chlorcalciumwagnerit bei der Apatitsynthese auf nassem Wege spielt, lässt sich noch nicht genau sagen.

3. Die chemische Formel des Apatits.

Auf Grund der synthetischen Versuche ist nach R. NACKEN die chemische Formel:

$$CaF_2 . 3\,Ca_3(PO_4)_2 \quad \text{für Fluorapatit,}$$
$$CaCl_2 . 3\,Ca_3(PO_4)_2 \quad \text{für Chlorapatit.}$$

Aus den sehr zahlreich vorliegenden Analysen dagegen ergaben sich die Formeln:

$CaF \, . \, Ca_4(PO_4)_3$	für Fluorapatit,
$CaCl \, . \, Ca_4(PO_4)_3$	für Chlorapatit,
$Ca(F, Cl, OH) \, . \, Ca_4(PO_4)_3$	für isomorphe Mischungen beider und mit Hydroxylapatit.

Die letztere Formel lässt sich als chemische Strukturformel etwa folgendermassen schreiben[1]):

$$O = P \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \quad \begin{matrix} O\text{–}O > Ca \\ O\text{–}O > Ca \end{matrix}$$

$$O = P \begin{cases} O \\ O \text{ — } Ca\,(F, Cl, OH)\,. \\ O \end{cases}$$

$$O = P \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \quad \begin{matrix} O\text{–}O > Ca \\ O\text{–}O > Ca \end{matrix}$$

Eine ganze Anzahl von Apatitanalysen liefern jedoch für obige Formel einen zu niedrigen Gehalt an *Cl*, *F* bzw. *OH*, weshalb zuerst von J. A. VOELCKER[2]) und später von J. A. HOSKINS-ABRAHALL[3]) ein Ersatz von Fluor durch Sauerstoff angenommen wird. Die beiden Autoren kommen auf Grund dieser Annahme zu folgender Formulierung:

J. A. VOELCKER:	$3\,Ca_3(PO_4)_2 \, . \, Ca(Cl_2, F_2, O)$,
J. A. HOSKINS-ABRAHALL:	$Ca_{10}(PO_4)_6 \, . \, (Cl_2, F_2, O)$.

Nach F. A. ROGERS[4]) soll im Oxydapatit 1 Atom Sauerstoff durch $2F$-Atome vertreten sein. Er unterscheidet folgende vier isomorphe Verbindungen:

Fluorapatit:	$3\,Ca_3(PO_4)_2 \, . \, CaF_2$,
Chlorapatit:	$3\,Ca_3(PO_4)_2 \, . \, CaCl_2$,
Dahlit:	$3\,Ca_3(PO_4)_2 \, . \, CaCO_3$,
Voelckerit:	$3\,Ca_3(PO_4)_2 \, . \, CaO$.

Von A. WERNER wurde der Apatit im Gegensatz zu der Schreibweise von R. NACKEN nicht als Doppelsalz aufgefasst, sondern als Komplexsalz mit einem Calciumatom als Zentralatom und $3Ca_3(PO_4)_2$-

---

[1]) Vgl. C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie, Bd. III. [2]) J. A. VOELCKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 2460. 1883. [3]) J. A. HOSKINS-ABRAHALL, Inaug.-Diss., München 1889. [4]) F. A. ROGERS, Z. Krist. **52**, 213. 214. 1913.

Gruppen in erster Sphäre. Hiernach würde man dem Apatit die folgende Konstitutionsformel zuschreiben können:

$$\left[\begin{array}{ccc} Ca_3(PO_4)_2 & & Ca_3(PO_4)_2 \\ & Ca & \\ & | & \\ & Ca_3(PO_4)_2 & \end{array}\right] Cl_2.$$

Fasst man die Ergebnisse hinsichtlich der chemischen Formel nochmals kurz zusammen, so erkennt man, dass im wesentlichen drei Schreibweisen für den Apatit vorliegen:

1. $Ca(F, Cl, OH)\,Ca_4(PO_4)_3$ (Analysenformel),
2. $Ca(F_2, Cl_2, (OH)_2)\,.\,3\,Ca_3(PO_4)_2$ (Doppelsalzformel),
3. $Cl_2[Ca(Ca_3(PO_4)_2)_3]$ (Komplexformel).

Über die Zweckmässigkeit der verschiedenen Schreibweisen ist wiederholt diskutiert worden, ohne dass man sich ausschliesslich für die eine oder die andere hat entscheiden können.

Die im folgenden angeführten röntgenographischen Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Klärung dieser Frage im Hinblick auf die kristallstrukturellen Ergebnisse liefern.

4. Röntgenographische Untersuchungen.

Zum Zwecke der röntgenographischen Untersuchungen wurden Apatitkristalle von Jumilla in Spanien verwendet, die sehr schön klar und durch die Flächen $(1\,0\,\bar{1}\,0)$, $(1\,1\,\bar{2}\,0)$, $(1\,0\,\bar{1}\,1)$ und $(0\,0\,0\,1)$ ausgezeichnet waren.

a) Gitterkonstanten, Raumgruppe, Molekülzahl.

Durch Kombinationsaufnahmen mit Kalkspat wurden zunächst die Gitterkonstanten nach der SCHIEBOLDschen Schwenkmethode[1]) bestimmt.

Es ergaben sich dabei die Werte:

$$a_0 = 9\cdot36 \pm 0\cdot02\ \text{Å},$$
$$c_0 = 6\cdot85 \pm 0\cdot02\ \text{Å}.$$

Hieraus erhält man das feinbauliche Achsenverhältnis:

$$a_0 : c_0 = 1 : 0\cdot7318 \pm 0\cdot0022.$$

[1]) E. SCHIEBOLD, Drehkristallmethode. Fortschr. d. Min. **11**, 113. 1927.

Dieses feinbauliche Achsenverhältnis stimmt mit dem von W. Eissner[1]) am gleichen Material früher (1913) bestimmten kristallographischen Achsenverhältnis gut überein:

$$a : c = 1 : 0{\cdot}7317.$$

Als Raumgruppe ergab sich C_{6h}^2 [$^1/_2\,\tilde{6}\;pi$ nach Schiebold[2])] mit 2 Molekülen $CaFCa_4(PO_4)_3$ in der Elementarzelle[3]). Die Elementarzelle enthält also 2 Moleküle $CaFCa_4(PO_4)_3$ bzw. 1 Molekül $Ca_2F_2Ca_8(PO_4)_6$[4]). Dieses Ergebnis bestätigt die von R. Nacken auf synthetischem Wege gefundene Verdoppelung der Molekülzahl.

b) Die Struktur des Apatits.

Zur Ermittelung der Lagen der einzelnen Atome in der Elementarzelle geht man zweckmässig von den in der Raumgruppe C_{6h}^2 möglichen Punktlagen aus. Diese zerfallen in eine 12-zählige, zwei 6-zählige, zwei 4-zählige und 2 + 1 + 1 2-zählige Punktlagen, deren Koordinaten und Symmetrie in der früheren Arbeit des Verfassers ausführlich angegeben wurden[5]).

Auf diese Punktlagen sind insgesamt 10 *Ca*-, 2 *F*-, 6 *P*- und 24 *O*-Atome zu verteilen. Hierbei ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten, die sich aber bei der Annahme, dass der Phosphor vom Sauerstoff tetraedrisch umgeben ist sowie unter Berücksichtigung der

Tabelle 2. Mögliche Punktlagenverteilung auf Grund der geometrischen Diskussion der Struktur.

Ion	Fall 1		Fall 2		Fall 3		Fall 4	
	Zähl.	Koord.	Zähl.	Koord.	Zähl.	Koord.	Zähl.	Koord.
$2\,F^{-1}$	2	$\{0\,0\,0\}$	2	$\{0\,0\,0\}$	2	$\{0\,0\,\frac{1}{4}\}$	2	$\{0\,0\,\frac{1}{4}\}$
$4\,Ca^{+2}$	4	$\{\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,w\}$	2 + 2	$\{\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{3}{4}\}+\{\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{4}\}$	4	$\{\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,w\}$	2 + 2	$\{\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{3}{4}\}+\{\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{4}\}$
$6\,Ca^{+2}$	6	$\{u\,v\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u\,v\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u\,v\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u\,v\,\frac{1}{4}\}$
$6\,P^{+5}$	6	$\{u_0\,v_0\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_0\,v_0\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_0\,v_0\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_0\,v_0\,\frac{1}{4}\}$
$6\,O_{\mathrm{I}}^{-2}$	6	$\{u_1\,v_1\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_1\,v_1\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_1\,v_1\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_1\,v_1\,\frac{1}{4}\}$
$6\,O_{\mathrm{II}}^{-2}$	6	$\{u_2\,v_2\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_2\,v_2\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_2\,v_2\,\frac{1}{4}\}$	6	$\{u_2\,v_2\,\frac{1}{4}\}$
$12\,O_{\mathrm{III}}^{-2}$	12	$\{x\,y\,z\}$	12	$\{x\,y\,z\}$	12	$\{x\,y\,z\}$	12	$\{x\,y\,z\}$

[1]) W. Eissner, Diss., Leipzig 1913. [2]) E. Schiebold, Über eine neue Herleitung und Nomenklatur der 230 Raumgruppen. Ber. Sächs. Ges. **40**, Nr. 5. 1929. [3]) Über die ausführliche Raumgruppendiskussion und die Berechnung der Molekülzahl vgl. die frühere Arbeit des Verfassers in Z. Krist. **75**, 323. 1930. [4]) Rein formal könnte man dieser Formel die Gestalt der Nackenschen Formel $CaF_2 . 3\,Ca_3(PO_4)_2$ geben. [5]) Vgl. M. Mehmel, loc. cit.

V. M. GOLDSCHMIDTschen Ionenradien auf die in der Tabelle 2 wiedergegebenen vier Fälle reduzieren.

Eine Diskussion dieser vier Möglichkeiten an Hand der Intensität der auftretenden Reflexionen ergab, dass die Fälle 2 und 4 schon bei groben Vergleich der gefundenen mit den berechneten Intensitäten in Wegfall kommen. Eine Entscheidung zwischen den Fällen 1 und 3 liess sich auch bei genauerem Vergleich der Intensitäten unter Zuhilfenahme des Strukturfaktors sowie des Streu- und Absorptionsvermögens und der Polarisation der einzelnen Ionen nicht eindeutig treffen, da in beiden Fällen die Intensitätsverteilung nur wenig voneinander abweicht. Geht man nun von der Voraussetzung aus, dass ein dem Fluorapatit isomorpher Carbonatapatit möglich ist, dessen Existenz von seiten der Mineralogie wohl nicht mehr bestritten werden kann, noch zumal er ja auch auf synthetischem Wege hergestellt wurde, so kann die CO_3-Gruppe und damit auch das Fluor nur in den Lagen $0\,0\,\frac{1}{4}$ liegen, da das C-Atom in der CO_3-Gruppe von den 3 Sauerstoffatomen nur eben umgeben ist[1]).

Es ergaben sich dann die in der Tabelle 3 angeführten Koordinaten für die Lagen der einzelnen Atome in der Elementarzelle.

Tabelle 3. **Relative Koordinaten der Atome im Apatitgitter.**

Ion	$\frac{x}{a_0}$	$\frac{y}{a_0}$	$\frac{z}{c_0}$
$2F^{-1}$	0	0	$\frac{1}{4}$
$6Ca_I^{+2}$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{4}$
$4Ca_{II}^{+2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{20}$
$6P^{+5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$
$6O_I^{-2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
$6O_{II}^{-2}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{12}{25}$	$\frac{1}{4}$
$12O_{III}^{-2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{15}$

Eine gleichzeitig mit meiner I. Mitteilung in der Zeitschrift für Kristallographie erschienene Arbeit von NARAY-SZABO über die Struktur des Apatits, die an Hand von Intensitätsmessungen durchgeführt wurde, kommt im wesentlichen zu demselben Resultat[2]).

[1]) W. H. u. W. L. BRAGG, *X*-Rays and Crystal structure, London 1915 sowie E. SCHIEBOLD, Die Verwendung des LAUE-Diagramms zur Bestimmung der Struktur des Kalkspats. Ber. Sächs. Ges. **36**, Nr. 2. 1919. [2]) NARAY-SZABO, Z. Krist. **75**, 387. 1930. Die beiden Strukturen unterscheiden sich nur durch kleine Unterschiede

5. Beschreibung der Struktur.

Wie aus den in Fig. 6a und 6b wiedergegebenen Photographien der Elementarzelle des Apatits ersichtlich ist, liegen die F^{-1} auf den 6-zähligen Schraubenachsen in der Höhe $^1/_4$ und $^3/_4\,c_0$ und sind von je 3 Ca in einer Ebene umgeben. Die P^{+5} liegen in 6-zähliger Lage in den Spiegelebenen und sind von $(2+2)$ O^{-2} tetraedrisch umgeben, wobei 2 O^{+2} in 6-zähliger Lage liegen, während die beiden anderen eine 12-zählige Lage einnehmen. Die eine Sorte Ca^{+2} in 6-zähliger Lage in der horizontalen Spiegelebene ist von 1 F^{-1} in 2-zähliger Lage, von 4 O^{-2} in 12-zähliger Lage und von 3 O^{-2} in 6-zähliger Lage umgeben, und zwar so, dass die Anordnung der Ionen (F^{-1}, O^{-2}) um das Zentralatom einem stark verzerrten Würfel entspricht. Die zweite Sorte Calcium in 4-zähliger Lage auf den 3-zähligen Drehungsachsen ist von 6 O^{-2} in 6-zähliger Lage, in Form eines schwach verzerrten dreiseitigen Prismas umgeben. Die Umgebung des Sauerstoffs in 6-zähliger Lage, von 2 Ca^{+2} in 4-zähliger Lage, 1 Ca^{+2} und 1 P^{+5} in 6-zähliger Lage, ist verzerrt tetraedrisch. Dem Sauerstoff in 12-zähliger Lage sind 2 Ca^{+2} und 1 P^{+5} in 6-zähliger Lage zugeordnet.

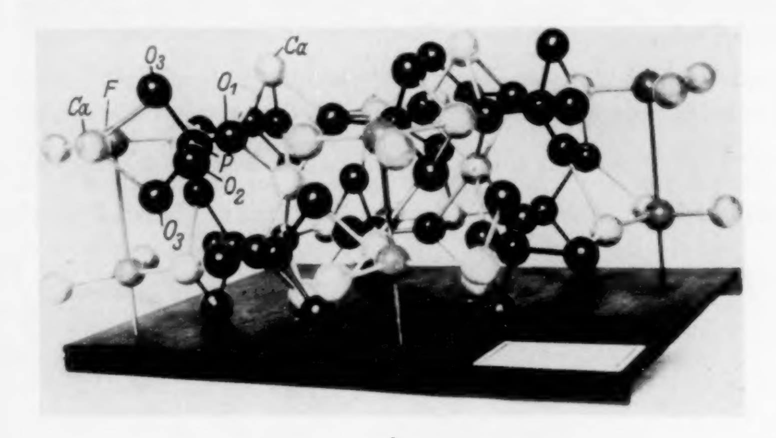
6. Folgerungen hinsichtlich der chemischen Formel.

Betrachtet man nun die Struktur im Hinblick auf die Schreibweise der chemischen Formel, so erkennt man, dass, wenn die Komplexformel zutreffen sollte, ein Calciumatom eine bevorzugte Stellung einnehmen müsste. Tatsächlich sind in der Struktur zwei verschiedene Arten von Calciumatomen vorhanden, die sich aber derart verteilen, dass je 4 und 6 Calciumatome strukturell untereinander gleichberechtigt sind. Nach der Komplexformel sollten aber drei Gruppen von je 3 Ca-Atomen gleichberechtigt sein, während das eine Calciumatom eine Sonderstellung einnimmt. Man kann also — wenigstens für den kristallisierten Zustand — die vorgeschlagene Komplexformel nicht mit der Struktur in Einklang bringen.

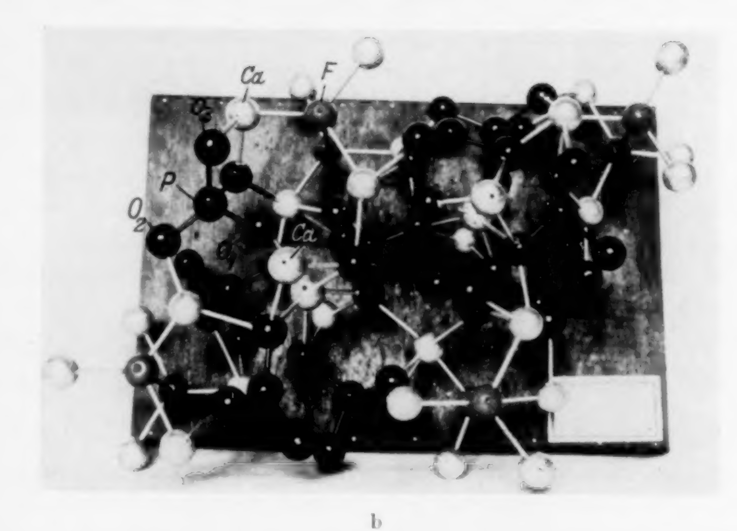
Auch die Doppelsalzformel würde, wie aus der Struktur ohne weiteres ersichtlich ist, nicht den Tatsachen entsprechen, da sonst isolierte CaF_2-Gruppen vorhanden sein müssten. Hiernach würden also sämtliche in der Literatur bisher bekannten Konstitutions-

---

in den Parametern, wobei sich NARAY-SZABO hauptsächlich auf die Intensität der 16. Ordnung von (0 0 0 1) stützt, die ich allerdings trotz zahlreicher Versuche photographisch nicht nachweisen konnte.



a



b

Fig. 6. Photographie des Modells der Apatitstruktur[1]).

a) Blickrichtung ungefähr auf die Fläche $(1\,0\,\bar{1}\,0)$.

b) Blickrichtung ungefähr in Richtung der c-Achse.

---

[1]) Die vertikalen Stäbe an den Ecken des Rhombus sind die 6-zähligen Schraubenachsen (gleichzeitig 3-zählige Drehungsachsen). Mitten zwischen ihnen liegen 2-zählige Drehungsachsen, die zu je drei um 3-zählige Drehungsachsen angeordnet sind, welche in den Schwerpunkten der Dreiecke liegen.

formeln für den Apatit mit der Struktur nicht in Einklang zu bringen sein.

Betrachtet man die Struktur etwas näher, so erkennt man, dass im wesentlichen parallel zur Fläche (0 0 0 1) zwei Schichten durch $\frac{c_0}{4}$ und $\frac{3\,c_0}{4}$ vorhanden sind. Wir reihen vier Elementarkörper so aneinander, dass sie in der Mitte der Fig. 7 in einer 6-zähligen Schraubenachse zusammenstossen und projizieren z. B. die zur oberen Hälfte gehörigen Atomlagen in die Ebene parallel (0 0 0 1) durch $\frac{3\,c_0}{4}$. Wenn man dann den Bereich des stark umränderten Sechsecks betrachtet, der genau der chemischen Bruttoformel $FCa_5P_3O_{12}$ entspricht, so tritt das Fluor als Zentralatom auf, an das in erster Sphäre trigyrisch angeordnet 3 Ca, 3 P und $3+3+3+3=12$ O gebunden sind. Die 12 Ca (in der Projektion an den Ecken des Sechsecks, in Wirklichkeit um den

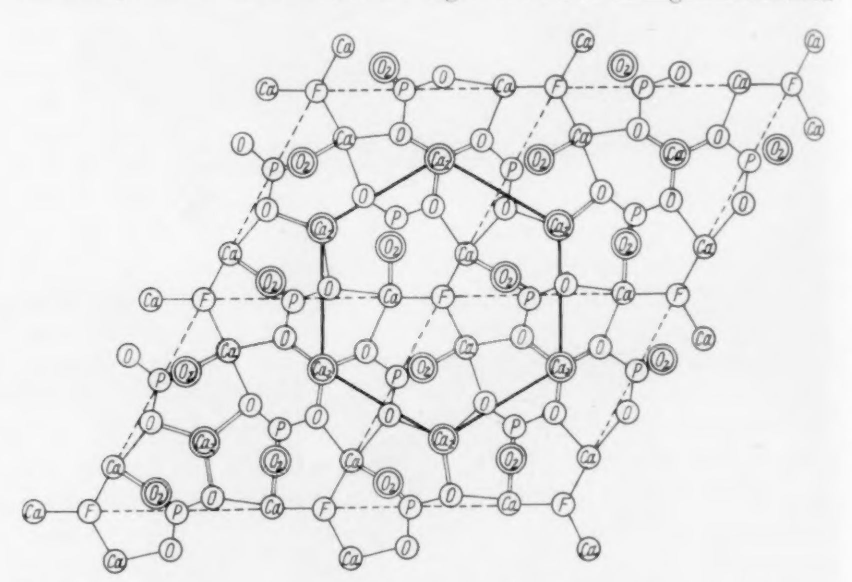
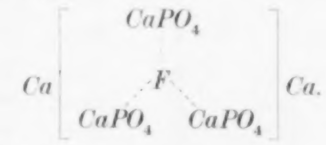


Fig. 7. Projektion von vier aneinander grenzenden Elementarkörpern in Richtung der c-Achse $\left(\text{Schichtebene durch } \frac{3\,c_0}{4}\right)$. Die durch einfache Kreise dargestellten Atome liegen in der Ebene durch $\frac{3c_0}{4}$, während die Doppelkreise zwei Atome darstellen, die ebensoviel oberhalb wie unterhalb der Ebene durch $\frac{3c_0}{4}$ liegen.

gleichen Betrag oberhalb und unterhalb der Symmetrieebene durch $\frac{3\,c_0}{4}$ liegend), gehören gleichzeitig dem unteren und dem oberen Teil der Elementarkörper an, sowie je drei in der Trigyre zusammenstossenden Sechsecken. Also sind zu einem Sechseck nur 2 *Ca* zu rechnen, die in äusserer Sphäre an Fluor gebunden sind. Die mit der Struktur verträgliche Konstitutionsformel lässt sich als Komplexformel dann folgendermassen schreiben:



Da nun das gleiche für die Ebene parallel (0 0 0 1) durch $\frac{c_0}{4}$ gilt, nur dass hier eine Verdrehung um 60° um das Fluor stattfindet, so ist in einer Elementarzelle diese Formel zweimal vorhanden, und zwar so, dass eine Verknüpfung beider über die in der äusseren Sphäre gebundenen *Ca*-Atome stattfindet.

Ein Versuch, eines der beiden in der Projektion mit Ca_2 bezeichneten *Ca*-Atome als Zentralatom anzunehmen, würde zur Folge haben, dass zwei strukturell gleiche *Ca*-Atome chemisch verschieden sein müssten. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass es sich hier um eine Komplexverbindung mit einem Anion (*F*) als Zentralatom handelt.

7. Erklärungen anderer Eigenschaften aus der Struktur.

a) Spaltbarkeit. Bei näherer Betrachtung der Struktur erkennt man, dass die Ebenen durch $\frac{c_0}{4}$ und $\frac{3\,c_0}{4}$ besonders stark besetzt sind, so dass man zunächst vermuten könnte, dass parallel zur Basis eine Spaltbarkeit auftritt. Dies ist aber nur sehr schwer möglich, da die *Ca*-Atome in 4-zähliger Lage sowie die *O*-Atome in 12-zähliger Lage gerade dazwischen liegen, so dass beim Spalten doch eine ganz erhebliche Anzahl von Bindungen zu durchschneiden wäre. Tatsächlich findet man beim Apatit auch eine nur sehr unvollkommene Spaltbarkeit nach der Basis. Das gleiche gilt in noch höherem Masse für die Spaltbarkeit parallel $(1\,0\,\bar{1}\,0)$.

b) Isomorpher Ersatz des *F* bzw. *Cl*. Betrachtet man nun die Lage der *F*-Atome etwas näher, so erkennt man, dass ein Ersatz des Fluors durch Chlor gar keine besonderen Schwierigkeiten bereitet.

Tabelle 4. Zusammenstellung der berechneten und der Mineralien

Name	Chemische Formel	Anzahl Moleküle in der Elementarzelle	Mol.-Gew. bezogen auf 1 Elementarzelle	Spez. Gew.	Gitterkonstante röntg. gef.		Achsenverhältnis röntg. gef.
					a_0	c_0	$a_0 : c_0$
Fluorapatit	$[F(CaPO_4)_3]Ca$	2	1008·8	3·18	9·36 Å	6·85 Å	1 : 0·7318
Chlorapatit	$[Cl(CaPO_4)_3]Ca_2$	2	1041·6	3·17	—	—	—
Pyromorphit	$[(F, Cl)(PbPO_4)_3]Pb_2$	2	2696·5	6·8	9·95	7·32	1 : 0·7360
Mimetesit	$[(F, Cl)(PbAsO_4)_3]Pb_2$	2	2960·1	7·12	10·36	7·52	1 : 0·7255
Vanadinit	$[(F, Cl)(PbVO_4)_3]Pb_2$	2	2816·1	6·88	10·47	7·43	1 : 0·7100

Infolge des grösseren Ionenradius des Chlors (1·74) gegenüber F (1·33) würde nur eine kleine Vergrösserung der Elementarzelle auftreten, die aber nur durch sorgfältige Präzisionsmessungen nachgewiesen werden kann (vgl. Tabelle 4). Dies erklärt die weitgehende Mischbarkeit beider Apatite. Schwieriger wird dagegen der Ersatz des F durch (OH), CO_3 und O, obwohl auch dies noch möglich ist. Man muss annehmen, dass die OH-Gruppe an die Stelle des Fluors tritt[1]).

Beim Ersatz des Fluors durch die ebenen CO_3-Gruppen wird das C-Atom die Lage des Fluors einnehmen, während die Sauerstoffatome auf 6-zähligen Punktlagen in den Spiegelebenen liegen. Beim isomorphen Ersatz von 2 Fluoratomen durch 1 Sauerstoffatom liegt vermutlich das Sauerstoffatom in der Lage [0 0 0] und ist von (3 + 3) Calciumatomen umgeben, was allerdings noch einer weiteren experimentellen Bestätigung bedarf.

c) Morphotropie beim Ersatz des F durch Cl. Geht man von der Voraussetzung aus, dass die Änderungen der Gitterkonstanten beim isomorphen Ersatz eines Ions durch ein anderes für kleine Änderungen in erster Näherung linear zur Änderung der entsprechenden Ionenradien ist, so kann man, wenn das Achsenverhältnis einer Verbindung bekannt ist und man andererseits die Dichte und die Molekularvolumina kennt, das Achsenverhältnis der isomorphen Verbindungen berechnen, wenn man den folgenden Ansatz macht:

$$\frac{c'}{a'} = \frac{c + \Delta c}{a + \Delta a}, \tag{1}$$

[1]) Im einzelnen soll hier nicht auf die Diskussion der Lage der H-Atome eingegangen werden.

gefundenen Gitterkonstanten und Achsenverhältnisse der Apatitgruppe.

Achsenverhältnis kristall. gef. $a:c$	Achsenverhältnis ber. $a':c'$	Topischen Achsen ber.		Achsen ber. aus $a':c'$		$\sphericalangle \frac{(0001)}{(10\bar{1}1)}$ ber.	$\sphericalangle \frac{(0001)}{(10\bar{1}0)}$ gef.
		a	c	a'	c'		
1:0·7317	—	9·36 Å	6·85 Å	—	—	40° 12′	40° 11′ 32″
1:0·7294 1:0·7284	1:0·7265[1] 1:0·7300	9·47	6·94	9·498 Å	6·895 Å	39° 58′	40° 06′ 21″ 40° 04′
1:0·7362	1:0·7502	10·23	7·54	9·79	7·36	40° 20′	—
1:0·7224	1:0·7115	10·29	7·43	11·01	7·89	39° 59′	—
1:0·7122	1:0·7180	10·28	7·31	10·87	7·80	39° 17′ 1/2	—

wobei $\frac{c'}{a'}$ das Achsenverhältnis der gesuchten Verbindung, a und c die Gitterkonstanten der Ausgangsverbindung und Δa und Δc die Änderungen der Gitterkonstanten bedeuten. Formt man die Gleichung um, so erhält man für $\frac{c'}{a'}$ in erster Näherung:

$$\frac{c'}{a'} = \left[1 + \Delta \frac{c}{a}\right]. \tag{2}$$

Ferner erhält man als Molekularvolumina beider Verbindungen:

$$V = \frac{MG}{s} \cdot 1{\cdot}64 \cdot 10^{-24} = \frac{a^2}{2} \sqrt{3}\, c, \tag{3}$$

$$V' = \frac{MG'}{s'} \cdot 1{\cdot}64 \cdot 10^{-24} = \frac{a'^2}{2} \sqrt{3}\, c'. \tag{4}$$

Durch Differentiation der Gleichung (3) ergibt sich:

$$\Delta V = \frac{2a}{2} \Delta a \sqrt{3}\, c + \frac{a^2}{2} \sqrt{3}\, \Delta c .$$

Man erhält dann:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{2 \Delta a}{a} + \frac{\Delta c}{c} .$$

Löst man diese Gleichung nach $\frac{\Delta c}{c}$ auf:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta V}{V} - \frac{2 \Delta a}{a} \tag{5}$$

[1]) Über diese beiden Werte vgl. S. 238.

und setzt diesen Wert in Gleichung (2) ein, so erhält man:

$$\frac{c'}{a'} = \frac{c}{a}\left[1 + \frac{\Delta V}{V} - \frac{3\Delta a}{a}\right]. \tag{6}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung (6) lässt sich das Achsenverhältnis $\frac{c'}{a'}$ berechnen, wenn man die Annahme macht, dass $\frac{\Delta a}{a}$ direkt proportional der Änderung der Ionenradien ist, d. h.

$$\frac{\Delta a}{a} = p\,\frac{\Delta R}{R}\,[1].$$

Hierbei ist der Proportionalitätsfaktor p abhängig von der Anzahl der zu ersetzenden Ionen und lässt sich näherungsweise wie folgt darstellen:

$$p = \frac{\text{Zahl der ersetzten Ionen}}{\text{Gesamtzahl der Ionen}}.$$

Beispiel: Berechnung des Achsenverhältnisses vom Chlorapatit $\frac{c'}{a'}$, unter Zugrundelegung der Achsen von Fluorapatit.

In der Elementarzelle sind insgesamt $10\,Ca^{+2} + 2\,F^{-1} + 6\,P^{+5} + 24\,O^{-2} = 42$ Ionen vorhanden, von denen $2\,F^{-1}$ durch $2\,Cl^{-1}$ ersetzt werden. Demnach ist $p = \frac{2}{42} = \frac{1}{21}$. Nimmt man mit V. M. Goldschmidt für F^{-1} den Ionenradius $R_{F^{-1}} = 1{\cdot}33$ Å und für Cl^{-1} den Ionenradius $R_{Cl^{-1}} = 1{\cdot}74$ Å an, so ergibt sich $\frac{\Delta a}{a} = 0{\cdot}01465$. Dann ist $\frac{3\,\Delta a}{a} = 0{\cdot}04395$, ferner $\frac{\Delta V}{V} = 0{\cdot}0385$. Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (6) ergibt sich:

$$\frac{c'}{a'} = \frac{c}{a}\left[1 + \frac{\Delta V}{V} - \frac{3\,\Delta a}{a}\right] = 0{\cdot}7265.$$

Nimmt man dagegen für Chlor den von Wyckoff am $SrCl_2$ als untere Grenze bestimmten Ionenradius zu 1·72 Å an, so erhält man für das Achsenverhältnis den Wert: $a' : c' = 1 : 0{\cdot}7300$.

An chlorreichen, in der Natur vorkommenden Apatiten wurden gemessen:

1. Am Apatit von Achmatowsk $a : c = 1 : 0{\cdot}7294$, beobachtet von Kokscharow und von Pusyrewsky.

[1] Diese Gleichung gilt nur in erster Näherung und wenn die Zahl der ersetzenden Ionen zur Gesamtzahl der Ionen klein ist.

2. Am Apatit vom Laacher See $a:c=1:0{\cdot}7294$, beobachtet von G. Rose.

3. Am Apatit von Combe di Compare $a:c=1:0{\cdot}7284$, beobachtet von G. Boeris.

Wenn man bedenkt, dass erstens die in der Natur vorkommenden Apatite niemals reine Endglieder darstellen, und zweitens die Ionenradien noch eine gewisse kleine Variabilität zulassen, so stimmen die berechneten Achsenverhältnisse mit den gefundenen relativ gut überein.

Legt man dem reinen Chlorapatit das berechnete Achsenverhältnis $a:c=1:0{\cdot}7265$ zugrunde, so kann man mit Hilfe des Molekularvolumens die Gitterkonstanten berechnen. Es ist dann:

$$V=\frac{a^2}{2}\sqrt{3}\cdot c=\frac{MG\cdot 1{\cdot}64\cdot 10^{-24}}{s},$$

wobei V das Molekularvolumen, a die Gitterkonstante in Richtung der a-Achse, c die Gitterkonstante in Richtung der c-Achse, MG das Molekulargewicht und s das spez. Gewicht ist.

Durch eine kleine Umformung erhält man:

$$a=\sqrt[3]{\frac{a}{c}\cdot\frac{2\,MG\cdot 1{\cdot}64\cdot 10^{-24}}{\sqrt{3}\cdot s}}=9{\cdot}498\ \text{Å}$$

für Chlorapatit, wobei das Molekulargewicht aus der Summe der Atomgewichte ($MG=1041{\cdot}6$) erhalten wurde. Das Achsenverhältnis ist $a:c=1:0{\cdot}7265$, das spez. Gewicht von reinem Chlorapatit wurde von R. Nacken zu $3{\cdot}17$ gefunden. Für c erhält man dann $c=6{\cdot}895$ Å.

Aus den beiden Gitterkonstanten a und c berechnet sich dann mit Hilfe der quadratischen Form der Normalenwinkel $(0001)/(10\bar{1}1)$ zu $39°\,58'$.

An den oben genannten chlorreichen natürlichen Apatiten wurden dagegen beobachtet[1]):

Apatit von Aschmatowsk . . .	$(0\,0\,0\,1)/(1\,0\,\bar{1}\,1)$	$=40°\,06'\,21''$
„ vom Laacher See . . .	$(0\,0\,0\,1)/(1\,0\,\bar{1}\,1)$	$=40°\,06'\,21''$
„ von Combe di Compare	$(0\,0\,0\,1)/(1\,0\,\bar{1}\,1)$	$=40°\,04'$

Am Apatit von Jumilla, an dem die röntgenographischen Gitterkonstantenbestimmungen vorgenommen wurden, wurde von

[1]) Die Abweichungen vom berechneten Wert sind auch hier darauf zurückzuführen, dass die natürlichen Apatite niemals reine Endglieder darstellen.

W. Eissner bei einem Achsenverhältnis von $a:c = 1:0{\cdot}7318$ ein Winkel $(0\,0\,0\,1)/(1\,0\,\bar{1}\,1) = 40^\circ\,11'\,37''$ gefunden, während sich aus obiger Formel ein Wert $(0\,0\,0\,1)/(1\,0\,\bar{1}\,1) = 40^\circ\,12'$ berechnet.

8. Vergleichende Untersuchungen an anderen Mineralien der Apatitgruppe.

Es wurden weiterhin die Mineralien Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit röntgenographisch untersucht. Alle drei Mineralien gehören der Apatitgruppe an, und zwar kann man rein formal den Pyromorphit als einen Apatit auffassen, in dem das Calcium durch Blei ersetzt ist. Der Mimetesit ist dann ein Pyromorphit, in dem der Phosphor durch Arsen und der Vanadinit ein Pyromorphit, in dem der Phosphor durch Vanadin ersetzt ist.

Kristallographisch sind diese Mineralien weitgehendst ähnlich, so dass es nicht verwunderlich war, dass auch die auftretenden Röntgenreflexionen mit denjenigen vom Apatit geometrisch übereinstimmten. Nur hinsichtlich der Gitterkonstanten treten Unterschiede auf. Ein Vergleich der Gitterkonstanten untereinander sowie zu den nach obigen Beziehungen berechneten Werten ist in Tabelle 4 zusammengestellt[1]. Man erkennt aus der Tabelle, dass ein Ersatz der *Ca*-Atome durch *Pb*-Atome eine erhebliche Vergrösserung der Elementarzelle bedingt, die sich besonders in der c_0-Richtung geltend macht. Aber auch der Ersatz des Phosphors durch Arsen und Vanadin bedingt eine Veränderung der Elementarzelle. In beiden Fällen sind die Änderungen mit der verschiedenen Grösse der V. M. Goldschmidtschen Ionenradien in Einklang zu bringen ($Ca^{+2} = 1{\cdot}06$ Å, $Pb^{+2} = 1{\cdot}21$ Å, $P^{+5} = 0{\cdot}34$ Å, $As^{+5} = 0{\cdot}47$ Å, $V^{+5} = 0{\cdot}59$ Å?).

Zusammenfassung.

An Hand der röntgenographischen Untersuchungen über den Apatit und der verwandten Mineralien Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit werden die chemischen Verhältnisse, insbesondere die Schreibweise der chemischen Formel eingehend diskutiert. Verfasser

[1]) Dass die Übereinstimmung zwischen feinbaulichem und kristallographischem Achsenverhältnis beim Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit nicht die Genauigkeit erreicht, wie beim Apatit, ist wohl darauf zurückzuführen, dass die kristallographischen Achsenverhältnisse der Literatur entnommen wurden und mithin nicht am gleichen Material bestimmt wurden, an dem die röntgenographischen Messungen vorgenommen worden sind.

kommt dabei zu dem Ergebnis, dass die bisher aufgestellten Formeln mit der Struktur nicht in Einklang zu bringen sind und gibt für den kristallisierten Zustand eine neue Formulierung des Apatits in der Form eines Komplexsalzes an mit dem Anion F^{-1} als Zentralatom.

Im Anschluss an die Erklärungen der Eigenschaften des Apatits aus der Struktur wird eine Methode angegeben, die eine näherungsweise Berechnung der Achsenverhältnisse isomorpher Verbindungen aus dem Molekularvolumen, der Dichte und den Ionenradien gestattet, wenn die Gitterkonstanten einer Verbindung aus einer solchen isomorphen Reihe bekannt sind.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. K. H. Scheumann, dem Direktor des Instituts und Herrn Prof. Dr. E. Schiebold für die zahlreichen und wertvollen Anregungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität.

Bemerkungen zu der Arbeit von E. Bergmann und L. Engel: „Energetische Betrachtungen an organischen Halogeniden“.

Von

Walter Hückel.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.)

(Eingegangen am 28. 11. 31.)

Es wird gezeigt, dass die von Bergmann und Engel angegebene Berechnungsweise von Atomradien unzulässig ist, da in ihr prinzipielle Irrtümer enthalten sind.

In der Arbeit „Energetische Betrachtungen an anorganischen Halogeniden. Eine neue Methode zur Bestimmung von Atomradien“ versuchen E. Bergmann und L. Engel[1]), auf Grund energetischer Betrachtungen den räumlichen Bau anorganischer Halogenide theoretisch abzuleiten. Die von den Autoren gegebenen theoretischen Ausführungen sind aber nicht haltbar, denn es kommen in ihnen Irrtümer physikalischer und mathematischer Natur vor, welche gerade die grundlegenden Vorstellungen betreffen. Dies soll im folgenden gezeigt werden.

Bergmanns Vorstellung vom Bau der von ihm betrachteten Halogenidmoleküle ist folgende: Die Atome tragen Ladungen, sind aber keine Ionen; deshalb bleibt die G r ö s s e e der Ladung für jedes Atom unbestimmt (wären die Atome Ionen, so wäre e das elektrische Elementarquantum), der S i n n des Ladungsunterschieds steht jedoch fest. Das Zentralatom ist positiv, das Halogenatom negativ geladen. Diesen, den Atomen in ihrer G r ö s s e willkürlich zugeteilten Ladungen sollen die Polarisationen entgegenwirken, die durch den Einfluss der Ladungen auf die Atome hervorgerufen werden und der Grösse der Ladungen proportional sind. Das elektrische Moment eines Moleküls μ ist dann gleich dem durch die Ladungen erzeugten Moment — dieses möge hier kurz mit μ_L bezeichnet werden —, geschwächt um das durch die Polarisationen entstanden gedachte „Gegenmoment“, das mit μ_P abgekürzt sei, so dass gilt

$$\mu = \mu_L - \mu_P \quad \text{bzw.} \quad \mu = e(L - P),$$

wenn man $\mu_L = e \cdot L$ und $\mu_P = e \cdot P$ setzt, wobei L und P Grössen sind, die vom speziellen Bau des Moleküls abhängen. Das durch die Polarisationen erzeugte Gegenmoment kann naturgemäss das durch

[1]) E. Bergmann und L. Engel, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 247. 1931.

die Ladungen hervorgerufene Moment nicht übertreffen; man würde sonst von vornherein den Ladungssinn der Atome umgekehrt annehmen müssen. Im Grenzfall $\mu_L = \mu_P$ kompensieren sich die beiden gegeneinanderwirkenden Momente zu Null.

In diesem Grenzfall ist es offensichtlich, dass die ganze Betrachtungsweise ihren Sinn verliert, denn die Atome eines Moleküls, deren Ladungen sich selbst durch Gegenpolarisation genau kompensieren, sind eben ungeladen. Man muss dann nämlich $e = 0$ und damit auch die e proportional angesetzten Momente μ_A und $\mu_P = 0$ einsetzen, und über die anderen, in L und P steckenden Grössen L und P kann man aus einer Gleichung $0 = 0$ nichts erfahren.

Aber auch für den Fall, dass die Moleküle Momente besitzen, kann die Betrachtungsweise zu keiner neuen Erkenntnis führen. In die Grösse des Moments μ gehen nämlich bei der Berechnung zunächst drei Unbekannte ein: Die Ladung e der einzelnen Atome und die vom Bau des Moleküls abhängigen Grössen L und P. Diese beiden letzteren Grössen lassen sich aber durch Einsetzen anderweitig, nämlich experimentell bestimmter Grössen so weit ausrechnen, dass statt ihrer nur eine Unbekannte, nämlich der Abstand a zwischen Zentralatom und Halogenatom übrigbleibt. Als durch das Experiment bestimmte Grösse findet sich in dem von Bergmann für das Moment berechneten Ausdruck einmal die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls, die in P eingeht (die Polarisierbarkeiten der Einzelatome treten nicht auf, weil die Polarisierbarkeit des Zentralatoms α_1 durch Differenzbildung aus der Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls P_E und des Halogenatoms α_2 errechnet wird, und die nun zweimal — bei der Berücksichtigung des Zentralatoms wie des Halogenatoms — auftretende Grösse α_2 sich bei der Rechnung heraushebt). Ferner tritt in dem Ausdruck für das Moment der Abstand b der Halogenatome auf, der wenigstens für BCl_3 und PCl_3 von Mark und Wierl ermittelt worden ist[1]), und zwar tritt b in gleicher Weise in

[1]) Das von Bergmann (S. 254, Anm. 1) angeführte Argument dafür, dass man für alle Halogenide praktisch den gleichen Abstand b einsetzen dürfe, weil die „van der Waalsschen Abstossungskräfte“ zwischen den Halogenatomen überall ungefähr dieselben seien, ist in keiner Hinsicht stichhaltig. Die Kraftwirkung zweier an das gleiche Atom gebundener Atome aufeinander wird sicher sehr stark von der Natur des die beiden verbindenden Atoms beeinflusst werden. Mit van der Waals hat eine solche abstossende Kraftwirkung, wie Bergmann sie annimmt, übrigens gar nichts zu tun; bisher wenigstens waren nur van der Waalssche Anziehungskräfte bekannt.

der Grösse L wie in der Grösse P auf. Der Übersicht halber seien die von BERGMANN errechneten Ausdrücke hier zusammengestellt, obwohl es auf den einzelnen formelmässigen Ausdruck im folgenden gar nicht ankommt:

$$L = 3\sqrt{a^2 - \frac{b^2}{3}}, \qquad P = \frac{9 P_E}{4\pi N a^3}\sqrt{a^2 - \frac{b^2}{3}}.$$

Jedenfalls bleiben in dem Ausdruck, den BERGMANN für μ erhält, welcher der Vollständigkeit halber ebenfalls wiedergegeben sei:

$$\mu = 3e\left(1 - \frac{3P_E}{4\pi N a^3}\right)\sqrt{a^2 - \frac{b^2}{3}}$$

zwei Unbekannte, nämlich e und a, stehen. Es ist vom mathematischen Standpunkt aus von vornherein ganz ausgeschlossen, dass man aus einem Ansatz, der zu einer Gleichung mit zwei Unbekannten führt, irgend etwas über die Grösse dieser Unbekannten erfahren kann.

BERGMANN und ENGEL bringen es aber fertig, unter Hinzuziehung einer für die gleichen Unbekannten geltenden Ungleichung wenigstens eine der beiden Unbekannten, nämlich a, angenähert zu berechnen.

Die benutzte Ungleichung geht aus dem gleichen Ansatz hervor. Sie folgt aus der Bedingung, dass das durch die Ladungen hervorgerufene Moment μ_L nicht grösser sein kann als das durch die Polarisationen entstanden gedachte Gegenmoment μ_P: $\mu_L > \mu_P$. Da μ_L wie μ_P proportional e sind, und die Grösse b in μ_L wie in μ_P in gleicher Weise eingeht, lässt sich diese Ungleichung auch für a schreiben, weil diese Grösse in μ_L und μ_P nicht in der gleichen Form eingeht: a darf einen gewissen Wert — beiläufig $\sqrt[3]{\frac{3P_E}{4\pi N}}$ — nicht unterschreiten, damit μ_L nicht kleiner als μ_P wird, ganz unabhängig davon, welche Werte man für e und b einsetzt. Nun behauptet BERGMANN, dass man a praktisch gleich diesem seinem „Minimalwert" setzen dürfe; man beginge nur einen minimalen Fehler, wenn man statt $a > \sqrt[3]{\frac{3P_E}{4\pi N}}$ setze $a = \sqrt[3]{\frac{3P_E}{4\pi N}}$. Er rechnet also a unter der Voraussetzung aus, dass das Molekül gar kein Moment hat. Dass für den strengen Grenzfall die ganze Betrachtungsweise ihren Sinn verloren hat, weil für ihn die Ladungen e der Atome gleich Null angenommen werden müssen, ist schon oben erwähnt worden. BERGMANN bemüht sich aber, durch Berechnung der Grösse des Fehlers, den man bei dieser Gleichsetzung begeht, zu be-

weisen, dass dieser Fehler bei Molekülen mit endlichem Moment nur minimal ist.

Von vornherein lässt sich über die Grösse dieses Fehlers für den Fall, dass das Molekül tatsächlich ein Moment hat, folgendes vorhersagen:

Die das Moment μ bestimmende Grösse des Unterschieds von μ_L und μ_P hängt, wie die Gleichung $\mu = e(L-P)$ zeigt, ausser von der Differenz von L und P, die durch a bestimmt wird, ab von e. Denn die Grösse der Ladung e bestimmt ja die Grösse des Moments μ_L wie des durch die Ladung infolge von Polarisation erzeugten Gegenmoments μ_P, wie hier nochmals hervorgehoben sei. Der Fehler, den man begeht, wenn man durch Gleichsetzen von a mit $\sqrt[3]{\frac{3P_E}{4\pi N}}$ $L = P$ macht, während in Wirklichkeit der Unterschied $L-P$ vorhanden ist, ist also $L-P = \frac{\mu}{e}$ und mithin um so grösser, je grösser das Moment der betrachteten Verbindung ist, und um so kleiner, je grösser man willkürlich die Ladung e der Atome einsetzt.

Bei der Berechnung des prozentualen Fehlers in a, die BERGMANN durchführt, ergibt sich deshalb ganz naturgemäss, dass dieser um so grösser wird, je grösser das Moment der jeweils betrachteten Verbindung ist.

Es seien hier nochmals seine Zahlen angegeben:

	BCl_3	PBr_3	PCl_3	$AsBr_3$	$AsCl_3$	$SbCl_3$
Moment:	0·21	0·61	0·80	1·66	1·97	4·11
Fehler in a (in Prozent):	0·5	1·4	2	4	4·6	10

BERGMANN hält diese Fehler für sehr klein. Dass sie so klein ausfallen, liegt aber nur daran, dass er die Ladung e, welcher der Fehler umgekehrt proportional ist, verhältnismässig sehr gross, nämlich gleich der Elementarladung, in seiner Rechnung annimmt. Er rechnet also bei seiner Fehlerberechnung so, als bestünde die Verbindung aus Ionen, eine Auffassung, die er eingangs (S. 247 bis 248) deutlich ablehnt. Ganz abgesehen davon ist es natürlich ein ganz unzulässiges Verfahren, die Grösse eines Fehlers derart abzuschätzen, dass man eine Variable, welcher der Fehler umgekehrt proportional ist, lediglich „grössenordnungsmässig" einsetzt, und überdies hierbei den denkbar grössten Wert, welchen diese Variable annehmen kann, in der Rechnung verwendet, während die Variable doch in Wirklichkeit im Grenzfall sogar den Wert Null besitzen kann.

Während BERGMANN diese, seine Berechnung des prozentualen Fehlers ausschlaggebend beeinflussenden Punkte nicht weiter diskutiert, erörtert er ausführlich den Einfluss der Wahl bestimmter Werte für die in L wie in P steckende Grösse b bzw. $\sqrt{a^2 - \frac{b^2}{3}}$ auf die Grösse des von ihm berechneten Fehlers. Für die Einschätzung des von BERGMANN für die Berechtigung der Gleichsetzung von a mit $\sqrt[3]{\frac{3 P_E}{4 \pi N}}$ geführten „Beweises" sind diese Erörterungen jedoch ohne Belang, da sie mit prinzipiellen Fehlschlüssen in der Beweisführung nichts zu tun haben.

Mit dem Beweis der Unzulässigkeit der von BERGMANN durchgeführten Berechnung des Abstands a zwischen Zentralatom und Halogenatom fallen auch alle weiteren Schlussfolgerungen, bei denen BERGMANN die so errechneten Werte von a verwendet.

Zum Schluss seien noch einige Bemerkungen über den Abschn. V der Abhandlung von BERGMANN und ENGEL angefügt. In diesem Abschnitt verwendet BERGMANN seine a-Werte dazu, um mit Hilfe der von anderen Forschern auf experimentellem Wege ermittelten Radien der Halogenatome die Radien der Zentralatome seiner Halogenide durch Differenzbildung auszurechnen.

Die aus experimentellen Daten abgeleiteten Radien der Atome sind je nach der Art der jeweils betrachteten Verbindung mehr oder weniger verschieden; deshalb sind die aus Gitterbetrachtungen abgeleiteten Radien von V. M. GOLDSCHMIDT nicht ohne weiteres mit den aus Beobachtungen am Tetrachlor- oder Tetrabromkohlenstoff abgeleiteten Radien vergleichbar. Aber auch für die gleichen Verbindungen ergeben sich je nach Art der zugrunde gelegten experimentellen Befunde Unterschiede. Aus solchen Zahlen bildet BERGMANN nun willkürlich Mittelwerte, z. B. beim Brom aus dem Wert von GOLDSCHMIDT 1·19 Å, und dem aus Beobachtungen von HENDRICKS am Tetrabromkohlenstoff abgeleiteten 1·43 Å den Mittelwert 1·31 Å, weil ihm dieser Wert bei der Subtraktion von seinem a ungefähr dieselben Werte für die Radien der Zentralatome ergibt, wie er sie bei den Chloriden erhalten hat. Ein gar nicht stimmender, für das Jodatom entsprechend aus dem HgJ_2 errechneter Wert wird damit abgetan, dass hier entweder Messfehler vorliegen müssten, oder die Verbindung nicht mehr „durchaus homöopolar" sei. Mit der letzteren Bemerkung räumt BERGMANN der Bindungsart einen möglichen Einfluss auf den

Atomradius ein[1]). Das hindert ihn aber nicht, als Ergebnis seiner Berechnungen hinzustellen: „Aus unseren Betrachtungen geht hervor, dass der Atomradius, der zunächst gewiss nur eine fiktive Grösse darstellt, tatsächlich eine konstante und darum charakteristische Eigenschaft des Atoms ist.“ Mit dieser Behauptung setzt sich Bergmann also mit sich selbst in Widerspruch, vorausgesetzt, dass er nicht von vornherein zwischen „durchaus homöopolaren Verbindungen“ und allen anderen Verbindungen eine scharfe Grenze ziehen will. Dieses scheint aber nach allen vorhergegangenen Ausführungen[2]) gar nicht seine Absicht zu sein.

Selbst wenn man ganz davon absieht, dass Bergmann seinen Betrachtungen in Abschn. V einen willkürlich gewählten a-Wert zugrunde legt, wird man sich bei vorurteilsfreier Betrachtung seine Art und Weise, aus experimentellen Ergebnissen theoretische Folgerungen herzuleiten, nicht zu eigen machen können.

---

[1]) Vgl. auch Anm. 4, S. 237 und S. 265. [2]) Besonders S. 247 und 248.

Berichtigung.

In der Abhandlung von Ernst Bergmann und Leo Engel

„Über die Natur der einfachen Bindungen“

Z. physikal. Ch. (B) **15**, 85. 1931 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 94 ist leider ein sinnstörender Fehler stehengeblieben. An Stelle des Absatzes: „Das mittlere Moment des ungehemmt rotierenden Moleküls ...“ bis „... auch an einfachen Bindungen festhalten“ muss es heissen:

Die Mittelung hat nicht über die Momente, sondern über die Polarisationen, also die Quadrate der Momente zu erfolgen. Es gilt:

$$\bar{\mu}^2 = \frac{16\xi^2}{9\pi}\int_0^\pi (1 + \cos\beta)\,d\beta$$

$$\bar{\mu} = \frac{4\xi}{3}.$$

Mit $\xi = 1{\cdot}96$, dem aliphatischen Chlormoment, ergibt sich für $\bar{\mu}$ 2·61, während für Äthylenchlorid das Moment 1·4, für *p*-Xylylenchlorid 2·23 gefunden ist.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.